

⑩日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑫公開特許公報(A) 平2-96133

⑬Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭公開 平成2年(1990)4月6日

G 03 C 7/34
7/38

7915-2H
7915-2H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全57頁)

⑮発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

⑯特 願 昭63-248573

⑰出 願 昭63(1988)10月1日

⑱発 明 者 佐 藤 忠 久 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内

⑲発 明 者 古 屋 和 彦 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内

⑳出 願 人 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地

明細書の序言(内容に変更なし)

明 細 書

1. 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

2. 特許請求の範囲

それぞれ原色の異なる少なくとも三種の原光性ハロゲン化銀乳剤層を反射支持体上に有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、少なくとも1層の下記一般式〔I〕で表わされる耐拡散性シアノカブラー、および少なくとも1層の下記一般式〔II〕で表わされる耐拡散性マゼンタカブラーが、お互いに異なる原色の感光層中に含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。



一般式〔I〕



一般式〔II〕

(但し、式中R₁はアシルアミノ基、アルキル基を表わし、R₂は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アシルアミノ基を表わし、R₃はアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基を表わす。R₄は水素原子又は炭素基を表わし、Zaおよび

R_5
 Zb は $\text{C} - \text{N}$ 又は $\text{N} - \text{N}$ である。R₅はR₄と同義である。

X₁はカブラーが親和性基の酸化体とカツブリングする位置に置換し、カツブリングして離脱することによって置光を誘発する化合物になりうる基を表わす。

X₂は水素原子又はカツブリング能基を表わす。)

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は色再現性のよいハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものであり、詳しくはシアノカブラーが親和性基の酸化体とカツブリングして

色像を形成する際、その色像がもつ不要なイエロー部分の副収収長波に蛍光を発する化合物を添付することによって得られる見かけ上色調度が著したシアン色像と、副収収がなく色純度の高いピラゾアゾール系マゼンタカプラーから得られるマゼンタ色像を併用することによって実現される極めて色再現性の良いハログン化銀カラー写真感光材料に供するものである。

(従来の技術)

ハログン化銀カラー写真感光材料では感光性ハログン化銀乳剤および芳族炭酸一級アミン塩化物の還元体と反応してアゾメタン色素を形成する、いわゆる色形成性カプラー(以下単にカプラーと略す)を用いる方式が多く用いられており、通常イエローカプラー、マゼンタカプラーおよびシアンカプラーの組み合わせが用いられる。

これまで主に用いられてきたイエローカプラーはベンゾイルアセトアミドエリドビロイルアセトアミド等のアシルアセトアミド誘導体であり、マゼンタカプラーはナールビロン誘導体であり、

- 3 -

シアンカプラーはフェノールおよびナール誘導体であった。しかしながらこれらのカプラーから形成されるアゾメタン色素は理想的とされる収収度比に比べて不必要な副収収を有しており、カラー写真の色再現上改良が望まれていた。

これらのカプラーのうち、ナールビロンマゼンタカプラーについては、この収収度の人間の視感度が高いことから色再現性改良のために最も重要であるため、古くから改良研究が行われており、その4300m付近の副収収を減じ、長波長側の副収収を低減するために米国特許第3,770,447号に記載されるインドゾロン骨格、英国特許第1,047,612号に記載されるピラゾロベンジミダゾロン骨格、米国特許第3,735,067号に記載されるピラゾロ[5,1-c]-1,2,4-トリアゾール骨格、米国特許第4,500,630号に記載されるイミダゾピラゾール骨格、及び米国特許第4,540,654号に記載されるピラゾロ[1,5-b]-1,2,4-トリアゾール骨格が提案されている。そ

- 4 -

して最近ピラゾロトリアゾール系カプラーが採用されるようになり、最も悪感に近い改良が進んでいる。しかしながら他のシアン・イエロー色像の副収収が改良のため、このマゼンタカプラーの改良の効果を損なわれている。そこで次にシアンおよびイエローカプラー、特にシアンカプラーの改良が強く望まれていた。

シアンカプラーについては400~600m付近のイエロー部の副収収を減ずること、および主収収の短波側の帯切れを改良するために米国特許第2,771,162号や欧州特許出願公開第244,453号に記載のカプラーが提案されているが改良が不十分であったり、色像の安定性が悪かつたりして甚なる改良が望まれていた。最近、米国特許第4,774,181号にカブリング後に蛍光を発する色素を放出するカプラーを用いることによって光学的に副収収を補正する方法が提示されたが、この特許では主にネガ系にける色補正効果をうたっており、またカラーペーパー(ポジ系)については、この項のカプラーをイエ

- 5 -

ローカプラーに適用することが暗示されているだけで、カラーペーパーの色再現性改良のためにこの項のカプラーをシアンカプラーに適用することはない。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は主に赤紫色の色像が不十分なシアン色像を改良し、色像の良いピラゾアゾール系マゼンタカプラーのアゾメタンマゼンタ色像と組み合わせ、色再現性のよいカラー写真を提供するを目的に行われたものである。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは上記目的を達成するために鋭意検討を行なった結果、シアンカプラーのアゾメタン色素の不十分な副収収の改良域に蛍光を発する化合物(蛍光増白剤)をイメージワイスに放出するシアンカプラー(略称FBJシアンカプラー、Fluorescent brightening agent, releasing cyan coupler)がシアン色像の改良に有効であり、かつ、ピラゾアゾール系マゼンタカプラーと組み合わせることによって極めて

- 6 -

アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基を換わし、これらは R_1 で述べた許容される置換基を有してよい。好ましくは置換アリールオキシ基換換のアルキル基、およびハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、アシル基、カルバモイル基、スルホンアミド基、スルファモイル基、スルホニル基、スルファミド基、オキシカルボニル基、シアノ基で置換されたアリール基又はアリールアミノ基である。

X_1 はカブラーが親電子基の酸化体とカブリングする位置に置換し、カブリングして脱離することによって置換を誘発する化合物になりうる基であるが、放出された X_1^+ 又はプロトン化した HX_1 が置換を誘発する場合と異に X_1^+ 又は HX_1 が分解して X_1^+ 、又は HX_1 に酸化して置換を誘発する場合がある。この場合 X_1 は $-CH_2-$ 、 X_1^+ は CH_2^+ 、又は HX_1 は CH_3 と表わすことができ、 $-CH_2-$ は0または正取と表わすことができ、 $-CH_2-$ は脱離後親電子条件下ですみやかに分解し X_1^+ を放出する速細基を表わす。速細基を介しない場合の場合は X_1 と X_1^+ は同様の化合物を換わす。

- 1 / -

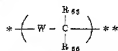
性、すなわち脱離速度も十分に遅くなるように分子設計して遅延しなければならぬ。その為どのように遅延するかは使用する置換基の構造およびカブラー構造によって異なり様には言えない。

速延基 $-L$ としては次のようなものがある。

(1) ベンゾフェノールの脱離反応を利用する基。

例えば炭素番号4、146、396号、特開第60-24474号および同60-24474号に記述があり下記一般式で表わされる基である。ここに*印は一般式(1)にかいてカブラーに結合する位置を表わし、**印は一般式(1)にかいて X_1 側に結合する位置を表わす。

一般式(T-1)



式中、Wは炭素原子、イオウ原子または $-N-$

基を換わし、 R_{55} および R_{56} は水素原子または置換基を換わし、 R_{57} は置換基を換わし、1は1/2

- 1 / 3 -

以下 X_1 を X_1^+ とせしむにわけて説明する。

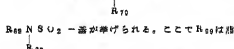
X_1^+ は X_1^+ 又は HX_1 およびこれらの二次生成物(すなわち脱離しただけでは置換を興しませんが、分子内又は分子間の反応によって初めて置換を誘発する場合を指す)が置換増白剤となりうる化合物から誘導された基であり、本発明の目的に用いられ、最終的に生成する置換増白剤としてはVenkatesaraman [「ザ・ケミストリー・オブ・スインセティック・ダイズ」(The Chemistry of Synthetic Dyes)第4巻、336頁、1979、Academic Press)に記載されているものがある。詳しくはスチルベン系、タリニン系、カルボスチリル系、ベンゾフラン系、ベンゾチオフラン系、エーピラジリン系、ナフトールイミド系、ベンゾキノリン系、サリチル酸系、およびキヤント系、アタリジン系などの置換増白剤である。これらの置換基を位置でカブラーに直接又は速細基を介して結合するわけであるが、カブラーに直接している状態では置換がないか、または非常に遅くなければならぬ。また、カブリング後

- 1 / 2 -

たは2を換わす。1が2のとき、2つの



す、 R_{55} および R_{56} が置換基を換わすとき、および R_{57} の代表的な例は各々 R_{55} 基、 R_{56} C U 基、 R_{57} S U 基、 R_{55} N C U 基または



肪族基、芳香族基または置換脂肪族基を換わし、 R_{70} は水素原子または R_{61} と同族である。 R_{55} 、 R_{56} および R_{61} の各々は置換基を換わし、速細基、親基を形成する場合も包含される。一般式(T-1)で表わされる基の具体例としては以下のような基が挙げられる。

*-UCH₂-**



- 1 / 4 -



(2) 分子内求核置換反応を利用して開環反応を起させる薬。

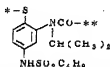
例えば米国特許第4,448,963号に記載のある*イミダ系が挙げられる。下記一般式で表わすことができる。

一般式(T-2)



式中、*印は一般式(I)においてカブラー側に結合する位置を表わし、**印は一般式(I)においてX₁側に結合する位置を表わし、Nuは求核基を表わし、Link原子またはイオウ原子が求核基の例であり、Eは求核基を表わし、Nuより求核基を受けて**印との結合を消滅できる

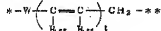
-13-



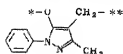
(3) 共役系に属した電子移動反応を利用して開環反応を起させる薬。

例えば米国特許第4,409,323号または同4,431,845号に記載があり、下記一般式で表わされる薬である。

一般式(T-3)

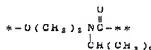
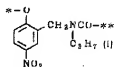
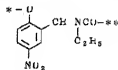


式中、*印、**印、W、R₅₅、R₅₆およびtは(T-1)について説明したのと同じ意味を表わす。具体的には以下のような薬が挙げられる。

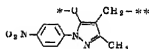


-17-

薬であり、LinkはNuとEが分子内求核置換反応することができるように立体的に隣接している状態を表わす。一般式(T-2)で表わされる薬の具体例としては例えば以下のものである。



-15-



(*) エステルの加水分解による開環反応を利用する薬。

例えば国際公開特許第2,626,315号に

-18-

記載のあと述べる基であり以下の基が挙げられる。
式中*印および**印は一般式(T-1)について
説明したのと同じ意味である。

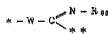
一般式(T-4) 一般式(T-5)



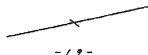
(5) イミノケーテルの縮合反応を利用する基。

例えば水田母肝第4, 546, 073号に記載
のある述無基であり、以下の一般式で表わされる
基である。

一般式(T-6)



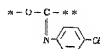
式中、*印、**印およびWは一般式(T-1)
において説明したのと同じ意味であり、R₄₂は
R₄₁と同じ意味を表わす。一般式(T-6)で表
わされる基の具体例としては以下の基が挙げられ
る。



これらの一般式におけるR₄₁、R₄₂、R₄₃、
R₅₁、R₅₂、R₅₃、およびR₅₄は水素原子又は電
気陰極を表わす。

置換基として詳しくはハロゲン原子(例えば、
塩素原子、臭素原子、等)、アルキル基(例えば
スルホンアミド置換アルキル基(スルホンアミド
メチル基、ノスルホンアミドエチル基、2-ス
ルホンアミドエチル基、ノメチル-2-スルホン
アミドエチル基、3-スルホンアミドプロピル
基など)、アシルアミ/置換アルキル基(ア
シルアミノメチル基、ノアシルアミノエチル基、
2-アシルアミノエチル基、ノメチル-2-ア
シルアミノエチル基、3-アシルアミノプロピ
ル基など)、スルホンアミド置換フェニルアルキ
ル基(p-スルホンアミドフェニルメチル基、p-
スルホンアミドフェニルエチル基、ノ(p-ス
ルホンアミドフェニル)エチル基、p-スルホン
アミドフェニルプロピル基など)、アシルアミ/
置換フェニルアルキル基(p-アシルアミノフェ
ニルエチル基、p-アシルアミノフェニルエチ
ル基、

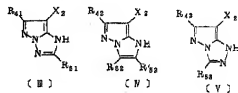
-21-



これらのうち好ましくはカブラー母核に置換基
子で置換する基である。

次に一般式(II)について説明する。

一般式(II)で表わされるピラゾール系
マゼンカブラーのうち、好ましいのは下記一般
式(III)、(IV)および(V)で表わされる。特
に好ましいのは式(III)の化合物である。



基、ノ-(p-アシルアミノフェニル)エチル基、
p-アシルアミノフェニルプロピル基など)、ア
ルキルスルホニル置換アルキル基(γ-ドデシル
スルホニルエチル基、ノメチル-γ-ベンチ
ルスルホニルエチル基、オクタデシルスルホ
ニルプロピル基など)、フェニルスルホニル置換ア
ルキル基(γ-(2-ブチル-3-メオキタル
フェニルスルホニル)プロピル基、γ-(4-ド
デシルオキソフェニルスルホニル)エチル基など)
などの置換アルキル基およびメチル基、エチル基、
イソプロピル基およびブチル基などの分岐アルキ
ル基やシクロヘキシル基、ドデシル基などの無置
換アルキル基)、アリール基(例えば、スルホン
アミドフェニル基、アシルアミノフェニル基、ア
ルコキシフェニル基、ハロゲン(例えば塩素、臭
素)置換アリール基、アリールオキシフェニル基、
置換アルキルフェニル基、スルホンアミドナフ
チル基、アシルアミノナフチル基などの置換アリ
ール基、およびフェニル、ナフチル基などの無置
換アリール基)、ヘテロ環基(例えば、2-フリル

-23-

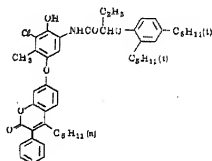
アミド基、p-シアノフェニルウレイド基、N、N-ジエチルスルファモイルアミド基、1-ピペリジル基、3,3-ジメチル-2,2-ブチオキサゾ-3-オキサゾリジニル基、ノベンジル-エトキシ-3-ヒダントイニル基、2N-1,1-ジエトキシ-3(2H)-オキサゾ-1,3-ベンゾイソチアゾリル基、2-オキサゾ-1,2-ジヒドロ-1-ピリジニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、3,3-ジエチル-1,2,4-トリアゾール-1-イル、3-または6-プロモ-ベンゾトリアゾール-1-イル、4-メチル-1,2,3,4-4-チトラゾール-1-イル基、ベンズイミダゾリル基、等)、イオウ原子で連結する基(例えば、フエニルチオ基、3-カルボキシフエニルチオ基、2-ノトキシ-3-メチオチアルフエニルチオ基、3-アシルアミノフエニルチオ基、4-メチルスルホニルフエニルチオ基、4-オキソニルホニアミドフエニルチオ基、ベンジルチオ基、2-シアノエチルチオ基、1-エトキシカルボニルトリデシルチオ基、3-フエニル-2,3,

- 27 -

4, 5-チオラソリルチオ基、2-ベンゾチアゾリル基、等)を挟む。好ましくはハロゲン原子、アリールオキシ基、アリールチオ基である。

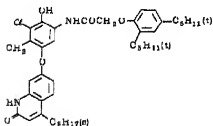
次に一般式〔1〕で表わされる本発明のカブラーの具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

(C-1)

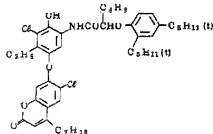


- 28 -

(C-2)

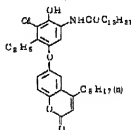


(C-3)

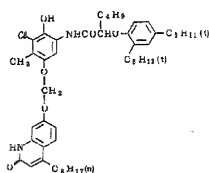


- 29 -

(C-4)

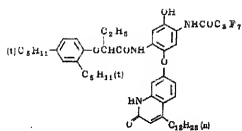


(C-5)

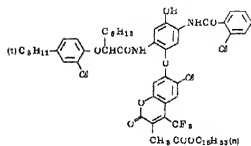


- 30 -

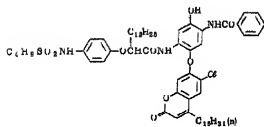
(C - 6)



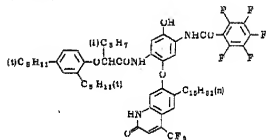
(C - 8)



(C - 7)



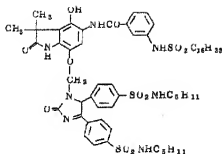
(C - 9)



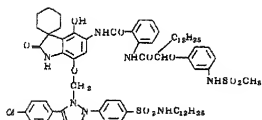
- 31 -

- 32 -

(C-14)

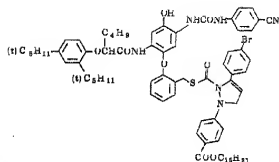


(C-15)

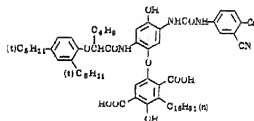


- 34 -

(C-16)

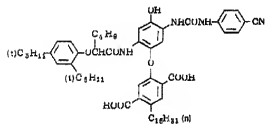


(C-17)

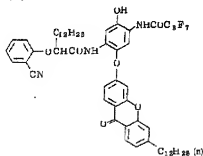


- 35 -

(C-18)



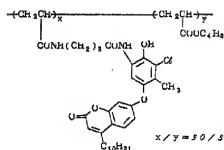
(C-19)



- 36 -

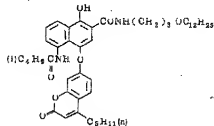
(C-20)

以下の x, y の値はいずれも重畳比を概す。



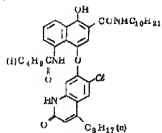
x / y = 30 / 50 (重畳比)

(C-21)



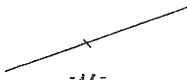
- 37 -

(C-22)



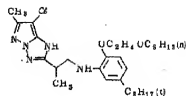
これらのカプラーは前掲米国特許第 774 号、
187 号の記載や通常のシアンカプラーの合成法
に従って容易に合成できる。

次に一般式 [I] で表わされる本発明のカプ
ラーの具体例を示すが、これらに限定されるもの
ではない。

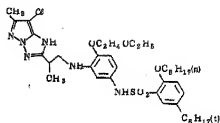


- 38 -

(M-1)

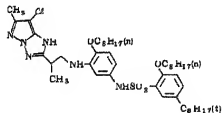


(M-2)

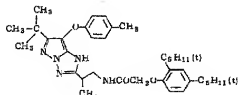


- 39 -

(M-3)

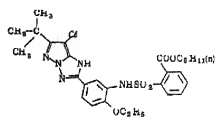


(M-4)

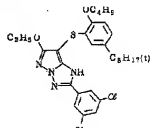


- 40 -

(M-5)

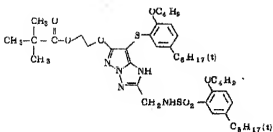


(M-6)

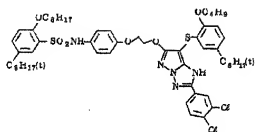


- 41 -

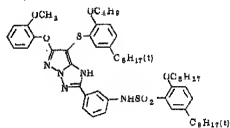
(M-7)



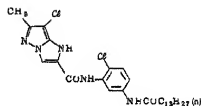
(M-8)



(M-9)



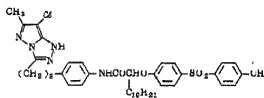
(M-10)



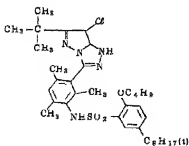
- 42 -

- 43 -

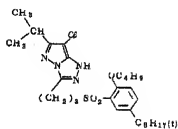
(M-11)



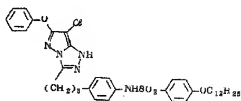
(M-12)



(M-13)



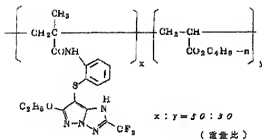
(M-14)



- 44 -

- 45 -

(M-15)



一般式〔Ⅰ〕や〔Ⅱ〕のカブラーは、それぞれハロゲン化銀1モル当り 1×10^{-2} 〜1モルの範囲で使用するのが好ましい。

- 46 -

0モル未満の臭化銀局在性を有することが好ましい。このような臭化銀局在性の配達は局所的に依りて自由にとり得り、ハロゲン化銀粒子内部にあっても、表面または界面にあってもよく、内部と表面または界面に分割されていても良い。また局在性の内部あるいは表面において、ハロゲン化銀粒子をとり囲むような形状構造をなしても、あるいは不連続に孤立した構造を有していても良い。臭化銀局在性の配達の好ましい一つの具体例としては、ハロゲン化銀粒子微細（なかでも粒子の角）に臭化銀含有率において少なくとも10モル%、更に好ましくは20モル%を超える局在性が局所的にエピタキシャル成長したものである。

膜層在性の臭化銀含有率は20モル%を超えるのが好ましいが、臭化銀含有率が高くなると感光材料に圧力が加えられた場合に減感を引き起こしたり、粘着性の増大の要因によって感度、解像度が大きく低下してしまう等の写真感光材料にとって好ましくない特性が付与されてしまう場合がある。膜層在性の臭化銀含有率はこれらの点を考慮にい

本発明のカラー感光材料は、支持体上に有感性ハロゲン化銀乳剤層、結晶性ハロゲン化銀乳剤層および非晶性ハロゲン化銀乳剤層がこの順に堆積されることの任意の配列で提供されているのが好ましい。

本発明に用いられるハロゲン化銀としては、塩化銀、臭化銀、塩（仮）臭化銀と臭化銀を挙げることができるが、なかでも臭化銀と塩（仮）臭化銀が好ましい。更には一つの乳剤層中のハロゲン化銀粒子のハロゲン組成は、ハロゲン化銀粒子を構成する全ハロゲン化銀の90モル%以上が臭化銀であり、実質的にヨウ化銀を含まない臭化銀から成ることが好ましい。ここで実質的にヨウ化銀を含まないとは、ヨウ化銀含有率が1、0モル%以下のことである。ハロゲン化銀粒子の時に好ましいハロゲン組成は、ハロゲン化銀粒子を構成する全ハロゲン化銀の95モル%以上が臭化銀である、実質的にヨウ化銀を含まない臭化銀である。更に本発明に係るハロゲン化銀粒子は、臭化銀含有率において少なくとも10モル%を超える

47

れて、20〜80モル%の範囲が好ましく、30〜50モル%の範囲が最も好ましい。膜層在性を構成するその他のハロゲン化銀は臭化銀が好ましい。膜層在性の臭化銀含有率は、X線解析法（例えば、「日本化学会報、新基礎化学講座5、構造解析」丸善、に記述されている）あるいはXPS法（例えば、「表面分析、—I.M.A.、オーグメント—光電子分光の応用—」物産社、に記載されている）等を用いて分析することができる。膜層在性は、本発明のハロゲン化銀粒子を構成する全臭化銀の0、1〜20%の量から構成されることが好ましく、0、5〜7%の量から構成されることが更に好ましい。

このような臭化銀局在性とその他の相との界面は、明確な相境界を有していても良いし、ハロゲン組成が徐々に変化する短い相境界を有していてもよい臭化銀局在性の位置を明確にするには、電子顕微鏡による観察や欧州特許出願公開第73439A号に記載の方法によって知ることが出来る。

このような異化反応を形成するためには、様々な方法を用いることができる。例えば、可溶性塩類と可溶性ハロゲン塩を片側混合液あるいは同時混合液で反応させて局在相を形成することが出来る。更に、既に形成されているハロゲン化銀をより薄層厚積の小さなハロゲン化銀に交換する過程を含む、所謂コンバージョン法を用いても局在相を形成することが出来る。或いは異化反応粒子を添加し複合粒子の表面に再結晶化させる事によっても局在相を形成出来る。

これらの延長については、別表第10図の欧州特許出願第734330A2号特許等に記述されている。

本発明のハロゲン化銀粒子の局在相またはその物質に、銀イオンと異なる金属イオン（例えば硝酸銀、硝酸金、銀イオン、第II族遷移金属イオン、銅イオン、タリウムイオン）または、その錯イオンを含むことができるが、本発明の効果をいっそう向上させる点で好ましい。

意とは局在相にはイリジウムイオン、ロジ

ウムイオン、鉄イオンなど、または主として物質にはオスミウム、イリジウム、ロジウム、白金、ルテチウム、パラジウム、コバルト、ニッケル、鉄などから選ばれた金属イオンまたはその錯イオンを結合させて用いることができる。また局在相と物質とで金属イオンの種類と濃度をかえて異なることができる。

金属イオンを、ハロゲン化銀粒子の局在相および/または、その他の粒子部分（物質）に含有せしめるには、塩金属イオンを粒子形成前、粒子形成中、または物理的攪拌の瞬間に添加すればよい。例えば金属イオンをゼラチン水溶液中、ハロゲン化銀水溶液中、銀塩水溶液中、またはその他の水溶液中に添加してハロゲン化銀粒子を形成することができる。

或いは予め金属イオンをハロゲン化銀粒子中に含有せしめ、これを所望のハロゲン化銀乳剤に添加し、更に塩化銀粒子ハロゲン化銀を溶解させて金属イオンを溶入することも出来る。この方法では特にハロゲン化銀粒子表面にある異化反応相に

50

金属イオンを溶入するに効果的である。金属イオンをハロゲン化銀粒子のどの部分に存在させるかによって、添加方法を適宜変更することができる。特に結晶性相は、前記のハロゲン化銀粒子形成時に添加する金イリジウムの量なくとも50%以上にも含まれるのが好ましい。

ここで、局在相をイリジウムイオンと共に形成せしめ、局在相を形成するための銀および/またはハロゲンの供給と同時に、供給の直前、または供給の直後にイリジウム化合物を供給することという。

本発明に係わるハロゲン化銀粒子は、外面に(100)面をもつものであっても(111)面をもつものであっても、或いはその両方の面をもつものであっても、更にはより高次の面を含むものであっても好ましく用いられる。

本発明に使用されるハロゲン化銀粒子の形は、立方体、十四面体、八面体のような規則的(regular)な結晶形を有するもの、または球状、板状などのような規則的(irregular)な結晶形をも

51

つもの、あるいはこれらの結晶形の複合形を持つものがある。また種々の結晶形の粒子の割合からなるものであっても使用することができるが、なかでも前記の規則的な結晶形をもつ粒子を50%以上、好ましくは70%以上、より好ましくは80%以上含むのがよい。本発明に使用されるハロゲン化銀乳剤は、平均アスペクト比（長さ/深みの比）が5以上、特に好ましくは8以上の平板粒子が、粒子の全投影面積の50%以上を占めるような乳剤であってもよい。

本発明に係わるハロゲン化銀粒子の大きさは、通常用いられる範囲内であればよいが、平均粒径が0.1μm〜1.5μmである場合が好ましい。粒径分布は単分散であっても多分散であってもよいが、単分散であるほうが好ましい。単分散の程度を表す粒子サイズ分布は、統計学上の炭酸系数（炭酸数値を平均化した場合の標準偏差Sの直径dで除した値S/d）が20%以下が好ましく、15%以下が更に好ましい。

またこのような、平板粒子乳剤および単分散乳

剤を3倍以上濃くしてもよい。乳剤が混合される場合、その少なくとも一成分が前記の流動性低減をもつことが好ましく、低減剤の流動性低減が前記の目的を達成することがより好ましい。

本発明に使用される、ハロゲン化炭素の局在性以外の、いわゆる蒸気圧は内部と表面とが異なる構造をもっている、均一な構造からなっている。

本発明に用いられるハロゲン化炭素は、通常、物質形成、化学反応および化学反応されたものが使用される。

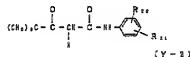
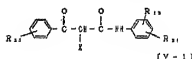
化学反応のために使用される化学反応剤については、特開第85-215872号公報明細書の第18頁下段〜第22頁上段に記載のものが、また分光増感剤については、同公報第22頁上段〜第38頁に記載のものが好ましく用いられる。

更に本発明に用いられるハロゲン化炭素の製造中や保存中に用いられるカブリ防止剤あるいは安定剤としては、同公報第39頁〜第72頁上段に記載のものが好ましく用いられる。

カラー感光材料には芳香族アミン系増感剤表面の炭化体とカップリングしてそれぞれイエロー、マゼンタ、シアンに発色するイエローカブラー、マゼンタカブラー及びシアンカブラーが通常用いられる。

本発明に用いられるイエローカブラーのうち、ベンゾイルアセトアエリドやピロリルアセトアエリド等のアシルアセトアエリド誘導体が好ましい。

なかでも、イエローカブラーとしては次の一般式(Y-1)および(Y-2)で表わされるものが好適である。



54

式中、Xは水素原子又はカップリング助剤を表わす、R₁₂は繰返数1〜32の脂肪族基を表わし、R₁₃は水素原子、1またはそれ以上のハロゲン原子、脂肪アルキル基、脂肪アルコキシ基または脂肪炭酸8〜32の脂肪族基を表わす。R₁₄は水素原子又は置換基を表わす。R₁₃が2以上ある場合、それらは同一でも異なっているもよい。

ピロリルアセトアエリド型イエローカブラーの詳細については、米国特許4,822,287号明細書の第3段15行〜第8段39行や同4,823,616号明細書の第14段30行〜第19段41行に記載されている。

ベンゾイルアセトアエリド型イエローカブラーの詳細については、米国特許3,408,194号、同3,933,501号、同4,046,515号、同4,133,928号、同4,401,752号などに記述がある。

ピロリルアセトアエリド型イエローカブラーの具体例としては、前述の米国特許4,622,

55

287号明細書の第37段〜54段に記載の化合物(Y-1)〜(Y-3)を挙げる事ができ、なかでも(Y-1)、(Y-4)、(Y-5)、(Y-7)、(Y-15)、(Y-21)、(Y-22)、(Y-23)、(Y-26)、(Y-35)、(Y-36)、(Y-37)、(Y-38)、(Y-39)などが好ましい。

また前述の米国特許4,823,616号明細書の第15段〜24段の化合物例(Y-1)〜(Y-33)を挙げる事ができ、なかでも(Y-2)、(Y-7)、(Y-8)、(Y-12)、(Y-20)、(Y-21)、(Y-25)、(Y-29)などが好ましい。

その他、好ましいものとしては、米国特許3,408,194号明細書の第6段に記載の典型的具体例(34)、同3,933,501号明細書の第8段に記載の化合物例(34)、同4,046,515号明細書の第7〜8段に記載の化合物例(34)、同4,133,928号明細書の第5〜6段に記載の化合物例(34)、同4,401,752号明細書

水溶性のシアノアミンは代表的なシアノアミン化合物としてよく
例示したシアノアミンとしては、フェノール系シア
ノアミンとナフトール系シアノアミンが最も出
産的である。

フェノール系シアノアミンとしては、米国特
許 2, 358, 525 号、同 4, 518, 597
号、同 4, 511, 547 号や同 3, 772, 0
02 号などに記載の、フェノール核の 2 位にアミ
ノ基をもち、かつ 5 位にアルキル基をもつ
もの（ボリマーカブラーを含む）があり、その代
表的具体例としては、カナダ特許 928, 922
号に記載の炭素質 2 のカブラー、米国特許 3, 7
72, 902 号に記載の化合物 (I)、同 4, 554,
590 号に記載の化合物 (I-4) や (I-5)、
特開昭 51-39045 号に記載の化合物 (I)、同
昭 54、同 52-10848 号に記載の化合物
(C-1) を挙げる事ができる。

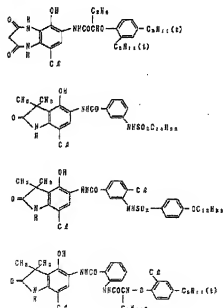
フェノール系シアノアミンとしては、また米
国特許 2, 772, 162 号、同 3, 895, 8
28 号、同 4, 334, 011 号、同 4, 500,
553 号や特開昭 59-164555 号に記載の

特開平 2-96133(18)

2, 5-ジアシルアミノフェノール系カブラーが
あり、その代表的具体例としては、米国特許 2,
885, 825 号に記載の化合物 (V)、同 4,
557, 998 号に記載の化合物 (I)、同 4, 55
5, 777 号に記載の化合物 (I) や同 4, 12
4, 396 号に記載の化合物 (I)、同 4, 513,
564 号に記載の化合物 (I-19) 等を挙げる
事ができる。

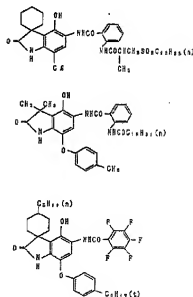
フェノール系シアノアミンとしては、また米
国特許 4, 372, 173 号、同 4, 554, 5
56 号、同 4, 420, 423 号、特開昭 51-
380441 号や特開昭 51-100222 号に
記載の、含窒素炭素質がフェノール核に結合した
ものがあり、その代表的具体例としては、米国特
許 4, 327, 173 号に記載のカブラー (I) や同
同 4, 554, 556 号に記載の化合物 (I) や同
同 4, 420, 428 号に記載の化合物 (I) や同
及び下記化合物を挙げる事ができる。

60

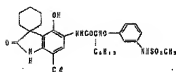


62

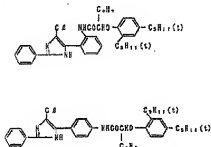
61



63



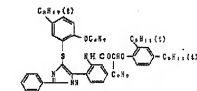
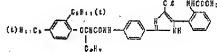
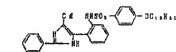
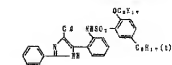
前記のタイプのシアンカブラーの他に、欧特特
許出願公開 E p O. 2 4 9, 4 5 3 A 2 に記載の
ジフェニルニグゾール系シアンカブラー等も使
用できる。



64

フェノール系シアンカブラーとしては、その他
米国特許 4, 333, 999 号、同 4, 451,
559 号、同 4, 444, 872 号、同 4, 42
7, 797 号、同 4, 578, 813 号、欧州特
許 (E P) 0 57, 586 B 1 号などに記載のワ
レイド系カブラーがあり、その代表的具体例とし
ては、米国特許 4, 333, 999 号に記載のカブ
ラー (I)、同 4, 451, 559 号に記載のカブ
ラー (II)、同 4, 444, 872 号に記載のカブ
ラー (C)、同 4, 427, 797 号に記載のカブ
ラー (D)、同 4, 578, 813 号に記載のカブ
ラー (E) 等、欧州特許 (E P) 0 67, 589 B
1 号に記載のカブラー (45) 及 (50)、特開 51-
42558 号に記載のカブラー (I) 等を見ることが
できる。

ナフトール系シアンカブラーとしては、そのナ
フトール核の 5 位に N-アルキル-N-アリール
カルバモイル基をもつもの (例えば米国特許 2,
313, 586 号)、2 位にアルキルカルバモ



65

イル基をもつもの (例えば米国特許 2, 474, 8
93 号、同 4, 282, 312 号)、2 位にアリ
ールカルバモイル基をもつもの (例えば特開 5
0-14523 号)、8 位にカルボキシド又は
スルホンアミド基をもつもの (例えば特開 50
-237448 号、同 51-145557 号、同
51-153840 号)、やアリールオキシカル
ボ基をもつもの (例えば米国特許 3, 476, 58
3 号)、置換アルコキシカルボ基をもつもの (例
えば米国特許 4, 285, 189 号)、グリコール
酸エステル基をもつもの (例えば特開 50-382
17 号) などがある。

これらのカブラーは高温点有極限値の少くとも
一種と共存させて分散した乳剤等に含有させる事
ができる。好ましくは次の式 (A) ないし (B)
で表わされる直鎖状有機酸が用いられる。

66

-343-

67

式(A)



式(B) $W_1-C(=O)-W_2$

式(C) $W_1-C(=O)-N(W_2)W_3$

式(D)

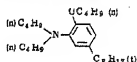


式(E) W_1-O-W_2

(式中、 W_1 、 W_2 及び W_3 はそれぞれ置換もしくは無置換のアシル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はヘテロ環基を表わし、 W_1 は W_2 、 O 、 W_3 または $S-W_3$ を表わし、 n は 1 以上の整数であり、 n が 2 以上の時は

W_4 は互いに同じでも異なつていてもよく、一般式(B)において、 W_1 と W_2 が環合環を形成してもよい)。

これらの高沸点有機溶媒の群については、特開第 55-215372 号公開明細書の第 13 頁右下欄〜第 44 頁右側に記載されている。本発明のカプラーに有効に用いられうるその他のタイプの高沸点有機溶媒としては、 N 、 N -ジアルキルエリル誘導体を挙げることができる。なかでも該 N 、 N -ジアルキルアミノ基のオルト位にアルコキシ基が結合しているものが好ましい。具体的には例えば下記化合物が挙げられる。



このタイプの高沸点有機溶媒は、処理のカラープリントの白地に経時によりマゼンタステインが発生するのを防止し、また経時によるカブリを防

66

止するのにも有用である。この使用量はカプラー塗布 10 セル〜300 セルが一般的であり、好ましくは、30 セル〜300 セルの範囲である。

また、これらのカプラーは前記の高沸点有機溶媒の存在下または不存在下でローブプラテツクスポリマー(例えば米国特許第 4,203,716 号)に含有させて、または水不溶性且つ有機溶媒可溶性のポリマーに溶かし水性コロイド水希液中に乳化分散させる事ができる。

好ましくは国際公報第 N 88/00723 号特許の第 12 頁〜30 頁に記載の単量重合体または共重合体を用いられ、特にアクリルアミド系ポリマーの適用が色像安定化等の上で好ましい。

本発明を用いて作られる感光材料は、色カブリ防止剤として、ハイドロキノン誘導体、アミフェノール誘導体、夜食子酸誘導体、アスコルビン酸誘導体などを含有してもよい。

本発明の感光材料には、種々の退色防止剤を一般式(Ⅱ)で表わされる化合物と併用して用いる

- 70 -

ことができる。即ち、シアノン、マゼンタ及び/又はイエロー系用の有機退色防止剤としてはハイドロキノン類、6-ヒドロキシクロマン類、5-ヒドロキシクロマン類、スピロクロマン類、 β -アルコキシフェノール類、ビスフェノール類を中心としたヒンダードフェノール類、食食子酸誘導体、メチンジシオキベンゼン類、アミフェノール類、ヒンダードアミン類およびこれらの化合物のフェノール性水素をシリル化、アルキル化したエーテルもしくはエステル誘導体が代表例として挙げられる。また、(ビスアリルアルドキシマト)ニツケル體および(ビス- N 、 N -ジアルキルジチオカルバト)ニツケル體に代表される金属錯体なども使用できる。

有機退色防止剤の具体例は以下の特許の明細書に記載されている。

ハイドロキノン類は米国特許第 2,350,250 号、同第 2,418,613 号、同第 2,700,453 号、同第 2,701,177 号、同第 2,728,659 号、同第 2,732,30

- 71 -

の布、同第2、735、765号、同第3、985、944号、同第4、430、425号、英特許第1、363、921号、米特許第2、710、801号、同第2、816、038号などに、6-ヒドロキシクロマン、5-ヒドロキスタラン、スピロクロマン類は米特許第3、432、300号、同第3、573、050号、同第3、574、627号、同第3、698、907号、同第3、764、337号、特許第33-153333号などに、スピロインデン類は米特許第4、360、587号に、p-アムコキシフェニール類は米特許第2、735、765号、英特許第2、066、973号、特許第37-10539号、特許第7-19765号などに、ヒンダードフェニール類は米特許第3、700、425号、特許第25-72224号、米特許第4、228、235号、特許第25-6233号などに、殺食子酸誘導体、ノレンジオキペンゼン類、アミノフェニール類はそれぞれ米特許第3、437、079号、同第4、3-722-

32、886号、特許第25-31144号などに、ヒンダードアミン類は米特許第3、336、135号、同第4、268、593号、英特許第1、32、889号、同第1、354、313号、同第1、410、846号、特許第31-1420号、特許第28-14036号、同39-53846号、同39-78344号などに、金属錯体は米特許第4、050、938号、同第4、241、155号、英特許第2、027、731(A)号などにそれぞれ記載されている。これらの化合物は、それぞれ対応するカラーカプラーに対し通常されない0.0置換基をカプラーと共乳化して感光層に添加することにより、目的を達成することができ、シアン色素像の鮮明さ及び輝光による劣化を防止するためには、シアン色素像に調整する両側の層に外組込収束を導入することがより効果的である。

上記の遮色防止剤の中では、本発明の一形式(Ⅱ)の防止剤と組合せて使用する遮色防止剤としてスピロインデン類やヒンダードアミン類など

- 73 -

が特に好ましい。

本発明においては、前述のカプラーと共に、特にピラゾロアゾールカプラーと共に、下記のような化合物を兼用することが好ましい。

即ち、発色現像処理後に残存する芳香族アミン系現像主剤と化学結合して、化学的に不溶性かつ実質的に無色の化合物を生成する化合物(F)および/または発色現像処理後に残存する芳香族アミン系発色現像主剤の酸化体と化学結合して、化学的に不溶性かつ実質的に無色の化合物を生成する化合物(G)を同時にまたは単独に用いることが、例えば処理後の保存における露中残存発色現像主剤をいしその酸化体とカプラーの反応による発色色素生成によるメタイン発生その他の副作用を防止する上で好ましい。

化合物(F)として好ましいものは、p-アニシジンとの二次反応速度定数 k_2 ($^\circ\text{C}$ のトリオクタルヒスファート中)が $1.0\text{E}/\text{mol}\cdot\text{sec} \sim 1 \times 10^{-3}\text{E}/\text{mol}\cdot\text{sec}$ の範囲で反応する化合物である。なお、二次反応速度定数は特開

- 74 -

第63-158345号に記載の方法で測定することができる。

k_2 がこの範囲より大きい場合、化合物自体が不安定となり、セラチンや水と反応して分解してしまうことがある。一方、 k_2 がこの範囲より小さければ残存する芳香族アミン系現像主剤と反応が遅く、隠蔽として本発明の目的である残存する芳香族アミン系現像主剤の副作用を防止することができないことがある。

このような化合物(F)のより好ましいものは下記一般式(F1)または(F2)で表すことができる。

一般式(F1)



一般式(F2)



- 75 -

式中、 R_1 、 R_2 はそれぞれ脂肪族基、芳香族基、またはヘテロ環基を表す。 n は 1 または 0 を表す。 A は芳香族アミン系現像薬と反応し、化学結合を形成する基を表わし、 X は芳香族アミン系現像薬と反応して腐蝕する基を表わす。 B は水素原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、アシル基、またはスルホニル基を表し、 Y は芳香族アミン系現像薬が一般式 (FII) の化合物に対して付加するのを促進する基を表す。ここで R_1 と X 、 Y と R_2 または B とが互いに結合して環状構造となつてもよい。

現存芳香族アミン系現像薬と化学結合する方式のうち、代表的なものは置換反応と付加反応である。

一般式 (YI)、(FII) で表される化合物の具体例については、特開昭 63-158345 号、同 63-203338 号、特開昭 63-158345 号、特開昭 63-184379 号などの明細書に記載されているのが好ましい。

一万、発色現像処理に現存する芳香族アミン

- 76 -

また前記の化合物 (G) および化合物 (F) との組合せの群組については特開昭 63-184379 号に記載されている。

系現像薬の還元性や化学結合して、化学的に不溶性でかつ無色の化合物を生ずる化合物 (G) のより好ましいものは下記一般式 (GI) で表わすことができる。

一般式 (GI)

$R - Z$

式中、 R は脂肪族基、芳香族基またはヘテロ環基を表す。 Z は求核性の基または感光材料中で分解して求核性の基を放出する基を表す。一般式 (GI) で表わされる化合物は Z が Pearson の求核性 ${}^{\circ}\text{CH}_3\text{I}$ 値 ($R, G, \text{Pearson, et al., J. Am. Chem. Soc., } 70, 319 (1968)$) が 5 以上の基か、もしくはそれから誘導される基が好ましい。

一般式 (GI) で表わされる化合物の具体例については欧州公開特許第 255712 号、特開昭 63-143048 号、同 63-233914 号、特開昭 63-184379 号、同 63-184726 号、同 63-214681 号、同 63-184379 号などに記載されているのが好ましい。

- 77 -

ば、アミル器で置換されたベンゾトリアゾール化合物 (例えば米国特許 3,533,184 号に記載のもの)、4-チアゾリジン化合物 (例えば米国特許 3,314,184 号、同 3,352,681 号に記載のもの)、ベンゾフェノン化合物 (例えば特開昭 45-27844 号に記載のもの)、ケイヒ酸エステル化合物 (例えば米国特許 3,705,805 号、同 3,707,375 号に記載のもの)、ブタジエン化合物 (例えば米国特許 4,945,228 号に記載のもの)、あるいは、ベンゾキシンフェール化合物 (例えば米国特許 3,700,455 号に記載のもの) を用いることができる。紫外線吸収性のカブラー (例えばコーナフトール系のシアン色素形成カブラー) や、紫外線吸収性のポリマーなどを用いてもよい。これらの紫外線吸収剤は特定の層に供給されていてもよい。

本発明に用いて作られた感光材料には、親水性コロイド層にフィルター染料として、あるいはイラジエーション防止その他種々の目的で水溶性染料を含有していてもよい。このような染料には、

オキソソール酸、ヘミオキソソール酸、ステリル酸、メロシアン酸、シアニル酸及びアゾ酸が含まれる。なかでもオキソソール酸、ヘミオキソソール酸及びメロシアン酸が有用である。

本発明の感光材料の乳剤層に用いることのできる結合剤または架橋コロイドとしては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイド単独あるいはゼラチンと共に用いることができる。

本発明においてゼラチンまたは石灰処理されたものでも、酸を使用して処理されたものでもどちらでもよい。ゼラチンの凝結の解法はアサー・ヴァイス卿、ザ・マクロモレキュラー・ケミストリー・オブ・ゼラチン、(アカデミッ・プレス、1954年発行)に記載がある。

本発明に用いる支持体としては通常、等高感光材料に用いられているセルロースナ이트レーフィルムやポリエチレンテトラプレートなどの透明フィルムや半透明支持体を使用できる。本発明の

目的にとっては、反射支持体の使用がより好ましい。

本発明に使用する「反射支持体」とは、反射性を高めてハロゲン化銀乳剤層に形成された色画像を鮮明にするものをいい、このような反射支持体には、支持体上に酸化チタン、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸カルシウム等の光反射物質を分散含有する親水性樹脂を被覆したものや光反射性物質を分散含有する熱塑性樹脂を支持体として用いたものが含まれる。例えば、ポリタマ、ポリエチレン被覆板、ポリプロピレン系合成紙、反射紙を併設した、或は反射性物質を併用する透明支持体、例えばガラス板、ポリエチレンテトラプレート、三酢酸セルロースあるいは硝酸セルロースなどのポリエスチルフィルム、ポリアミドフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリスチレンフィルム、塩化ビニル樹脂等があり、これらの支持体は用途等によって適宜選択される。

光反射性物質としては、界面活性剤の存在下に白色顔料を充分に分散するのがよく、また顔料粒

80

子の直径を2〜4倍のアルコールで処理したものをを用いるのが好ましい。

白色顔料粒子の決定された単位面積当たりの占有面積比率 (M)、最も代表的には既述された原理を、種々の大きさの単位面積に区分し、その単位面積に投影される顔料粒子の占有面積比率 (M) (R_i) を測定して求めることが出来る。占有面積比率 (M) の分散係数は、R_i の平均値 (R̄) に対する R_i の標準偏差 σ の比、σ/R̄ によって求めることが出来る。対象とする単位面積の面積 (a) は 0.1 以上が好しい。従って分散係数 σ/R̄ は

$$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (R_i - \bar{R})^2}{n-1}} \bigg/ \frac{\sum_{i=1}^n R_i}{n} \quad \text{によって}$$

求めることが出来る。

本発明において、顔料の顔料粒子の占有面積比率 (M) の分散係数は、1.5 以下とくに 0.12 以下が好ましい。0.05 以下の場合には、実質上粒子の分散性は「均一である」ということが出来る。

81

る。

本発明のカラー等高感光材料は、発色画像、顔料定着、水処理 (または安定化処理) を施されるのが好ましい。顔料と定着は前記のような一層でなくとも別層に行ってもよい。

連続処理する場合、顔料の補充量は等量減や塩素化などの見地から、少ない方が好ましい。

好ましいカラー顔料の補充量は、感光材料1枚当たり200ml以下である。さらに好ましくは120ml以下である。さらに好ましくは、100ml以下である。ただし、ここでいう補充量は、いわゆるカラー画像補充が補充される量を示しているもので、露光化や露光分補正のための追加露光とは別な補充を要するための水や塩素化し易い顔料あるいはpHを上昇させるポリカチオンを示す。

本発明に適用される発色顔料は、好ましくは芳香族第一級アミン系発色顔料を主成分とするアルカリ性水溶液である。この発色顔料は主

82

—347—

83

異常酸塩：亜マンガン酸塩（ニトロベンゼン類などを用いることができる。これらのうちエチレンジアミン四酢酸（Ⅱ）錯塩を始めとするアミノポリカルボン酸塩（Ⅲ）錯塩及び亜硫酸塩は迅速処理と腐蝕防止の観点から好ましい。さらにアミノポリカルボン酸塩（Ⅲ）錯塩は漂白剤においても特に有効である。これらのアミノポリカルボン酸塩（Ⅲ）錯塩を用いた漂白剤又は漂白剤組成物のpHは通常5.5～8であるが、処理の迅速化のために、さらに低いpHで処理することもできる。

漂白剤、漂白剤組成物及びそれらの調剤には、必要に応じて漂白促進剤を使用することができる。有用な漂白促進剤の具体例は、次の明細書に記述されている：米国特許第3,893,858号、西独特許第1,290,812号、同2,059,998号、特開第53-32,738号、同53-57,331号、同53-37,418号、同53-72,623号、同53-35,630号、同53-35,821号、同53-10,423

2号、同53-124,424号、同53-141,823号、同53-38,426号、リサーチ・ディスタロージャー1617,128号（1978年7月）などに記載のメルカプト基又はスルフィド基を有する化合物：特開第53-140,118号に記載のチアゾリジン誘導体：特公第43-8,506号、特開第22-20,832号、同53-32,735号、米特許第3,706,561号に記載のチオ尿素誘導体：西独特許第1,127,715号、特開第53-10,235号に記載の硫化物：西独特許第986,410号、同2,748,430号に記載のポリオキシエチレン化合物類：特公第45-6330号記載のポリアミン化合物類：その他特開第49-42,434号、同49-58,844号、同53-944,927号、同54-35,727号、同55-26,606号、同58-183,940号記載の化合物：還元剤イオン等が使用である。なかでもメルカプト基またはスルフィド基を有する化合物が促進効果が大きい観点で好ましい、

88

特に米国特 許第3,893,858号、西特許第1,290,812号、特開第53-35,630号に記載の化合物が好ましい。更に、米国特許第4,552,834号に記載の化合物も好ましい。これらの漂白促進剤は染料中に添加してもよい。漂白用のカラー感光材料を漂白剤組成物と8にこれらの漂白促進剤は特に有効である。

定着剤としてはチオ硫酸塩、チオシアン酸塩、チオエーテル系化合物、チオ尿素類、多量の硫化物塩基等を用いることができるが、チオ硫酸塩の使用が一般的であり、特にチオ硫酸アンモニウム塩が最も広範に使用できる。漂白剤組成物の併用剤としては、亜硫酸塩や亜硫酸塩あるいはカルボニル基置換酸付加物が好ましい。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、照像感光像、水洗及び/又は安定工程を要するが一般例である。水洗工程での水洗水量は、感光材料の特性（例えばカメラ等使用用途による）、用途、又は水洗水温、水洗タンクの数（段数）、開洗、乾燥等の補充方式、その他種々の条件によ

って広範囲に設定し得る。このうち、多量開洗方式における水洗タンク数と水量の関係は、Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers 第84巻、P.248-253（1955年5月号）に記載の方法で、求めることができる。

特記文献に記載の多量開洗方式によれば、水洗水量を大程度に減少し得るが、タンク内における水の滞留時間の増加により、バクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着する等の問題が生じる。本発明のカラー感光材料の処理において、このような問題の解決策として、特開第51-531,632号に記載のカルシウムイオン、マグネシウムイオンを低減させる方法を極めて有効に用いることができる。また、特開第57-8,542号に記載のイソチアゾロン化合物やサイアベンゾール類、炭化イソシアヌール酸ナトリウム等の糖素系殺菌剤、その他ペンタリオンアール等、銀口毒剤「糖素殺菌剤の化学」、衛生技術会編「微生物の制御、殺菌、防菌技術」、日本防疫

89

防衛学会「防衛防衛事典」に記載の殺菌剤を用いることもできる。

本発明の感光材料の感光における水換水の量は、4-5であり、好ましくは5-8である。水換水速、水換時間、感光材料の特性、用途等によって設定し得るが、一般には、15-45℃で20秒-10分、好ましくは25-40℃で30秒-5分の範囲が選択される。更に、本発明の感光材料は、上記水換に代り、直接安定液によって処理することもできる。このような安定化処理においては、特開昭57-8,343号、58-14,834号、59-120,345号に記載の公知の方法はすべて用いることができる。

又、前記水換処理に続いて、更に安定化処理する場合もあり、その例として、陰影用カラー感光材料の露光後として使用される、ホルマリンと界面活性剤を含む安定液を塗布することができ、この安定液にも各種キレート剤や防曇剤を加えることもできる。

上記水換及び/又は安定液の補充に伴うオーバ

ーフロー量は設備工程等の工程において再判断することもできる。

本発明のハロゲン化銀カラー感光材料には処理の簡略化及び迅速化の目的で感光現像液を内蔵してもよい。内蔵するためには、感光現像液の各種ブレイカーを用いるのが好ましい。例えば、米國特許第3,342,557号記載のインドアミノ系化合物、同第3,342,559号、リサーチ・ディスクロージャー14,850号及び同15,159号記載のシッフ基誘導化合物、同13,924号記載のアルドール化合物、米國特許第3,715,402号記載の金属錯体、特開昭53-115,588号記載のウレタン系化合物を挙げることができる。

本発明のハロゲン化銀カラー感光材料は、公衆に於いて、感光現象を促進する目的で、各種の1-フェニル-3-ピラゾリドン類を内蔵してもよい。典型的な化合物は特開昭55-54,339号、同57-14,4567号、および同58-115,433号等に記載されている。

92

本発明における各種処理性は10℃-50℃において使用される。通常は33℃-38℃の温度が標準的であるが、より高温度にして処理を促進し処理時間を短縮したり、逆により低温にして高質の向上や処理後の安定性の改善を達成することができる。また、感光材料の乾燥のため乾燥特許第2,258,772号または米國特許第3,574,499号に記載のコバルト錯力もしくは過酸化水素錯力を用いた処理を行ってもよい。

本発明のハロゲン化銀系感光材料の露光した時点を遅延なく発現するには、實質的にベンジルアルコールを含まず、0.02モル/l以下の亜鉛イオンを含む感光現像液にて2分30秒以下の現像時間で処理することが好ましい。

上に述べた「實質的にベンジルアルコールを含まず」とは、感光現像液1g当たり5ml以下を意味し、好ましくは3.5ml以下、最も好ましくは全く含まれない事を意味する。

93

次に実施例にもつづき本発明を詳しく説明する。

〔実施例〕

本発明の効果をスペクトル測定により評価するためには通常の測定装置ではできないため、次のようにして行なった。

＜スペクトル測定法＞

反射スペクトルの測定に用いた装置（自作）を図1に示した。この装置については以下説明を行なう。

光源には、紫外から可視光を連続光として出すヤセノンランプ（ワンコ膜150W）を使用し、測定の妨害となる紫外線は、熱吸収フィルム（保谷ガラス製HA-10膜）を2枚用いてカットした。

光源からの白色光は、石英鏡付ファイバーにより試料皿に導かれ、試料皿に対し、45°の角度で入射される。試料からの拡散反射光は再びまた、正反射を含む反射光（受光角度は0°から45°の間で可変）を、もう1本の石英ファイバーで受けてこれを分光器（シロインビロン製プリズム）

ロメータ、焦点距離200mm)により充分する。
 分光した光はフォトダイオードアレイユニットを用いたマルチチャンネル検出器(狭帯フォトニクス器、1024チャンネル)で200nmから800nmの範囲を同時に測定する。

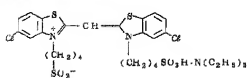
マルチチャンネル検出器からの出力は、データ処理システムに送られ、12ビットのアナログデジタル変換を行なった後、16ビットマイタロコンピュタ(日本電気製PC-9801型)の主記憶にストアされ、種々のデータ変換を行ないスペクトルを得る。

本測定装置は、シングルビーム光学系を採用しているため、スペクトル測定に際しては、まず未染色のペーパー(ブラント、支持台は、WFB紙)を測定し、この信号出力を I_0 、 I_1 として記憶する。次に染色させたペーパーを測定し、この試料からの信号出力を I 、 I_1 とする。スペクトルへの変換は

$$\text{吸光度 } A_1 = -\log_{10} \frac{I_1}{I_0 \cdot I_1} \\ - 96 -$$

臭化銀乳剤(臭化銀80.0モル分、立方体、平均粒子サイズ0.85μ、変動係数0.08のもの)と、臭化銀80.0モル分、立方体、平均粒子サイズ0.62μ、変動係数0.07のものを1:3の割合(A3モル比)で混合)を感光増感したもの下記に示す有感性増感色剤を銀/モル比 1.0×10^{-4} モル加えたものを調製した。前記の乳分化物とこの乳剤とを混合溶解し、以下に示す組成となるように第一層塗布液を調製した。第二層から第七層用の塗布液も第一層塗布液と同様の方法で調製した。各層のゼラチン硬化剤としては、1-オキジー-3,5-ジクロロ-6-トリアジンナトリウム塩を用いた。

各層の分光増感色剤として下記のものを用いた。
 有感性乳剤



- 98 -

$$\left[\begin{array}{l} \text{ここで } \lambda_1 \text{ は } \lambda_1 = 200 \sim 800 \text{ nm} \\ \text{の各波長での値をとるものとする。} \end{array} \right]$$

の式を用いて行なつた。

これらの一連の操作とデータ処理により、イメージワイズに感光性物質を放出して形成された色体のスペクトル測定を精度良く行うことができる。

(実施例1)

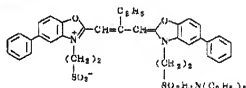
ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体の上に以下に示す層構成の多層カラー印成板を作製し試験体Aとた。塗布液は下記のようにして調製した。

第一層塗布液調製

イエローカブラー(BXY)/9.8および
 色母発色剤(Cp4-1)4.4および(Cp4-7)/1.88に酢酸エチル27.2および溶解
 剤(Sol1-3)と(Sol1-6)各々、1
 8を加えて溶解し、この溶液を10%ダグナル
 ペンゼンメチルセロソリウム800を含む0.5%ゼ
 ラチン水溶液/850に乳分化分散させた。一方塩
 化ナトリウム

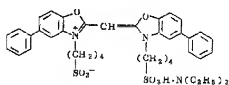
(ハロゲン化銀/モル比 1.0×10^{-4}
 モル)

有感性乳剤



(ハロゲン化銀/モル比 1.0×10^{-4}
 モル)

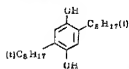
および



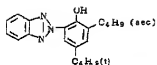
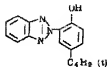
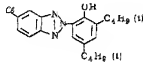
(ハロゲン化銀/モル比 1.0×10^{-4}
 モル)

- 99 -

(C p d - 5) 褐色防止剤



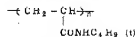
(C p d - 6) 色変安定剤



○ 2 : 4 : 6 混合割合 (重量比)

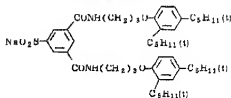
- 108 -

(C p d - 7) 色変安定剤

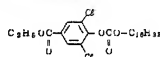


平均分子量 80,000

(C p d - 8) 色変安定剤

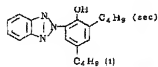
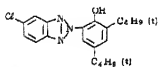
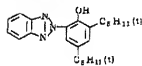


(C p d - 9) 色変安定剤



- 109 -

(U V - 1) 紫外線吸収剤



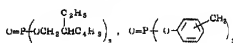
○ 2 : 4 : 6 混合割合 (重量比)

(S o l v - 1) 溶媒



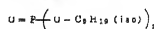
- 110 -

(S o l v - 2) 溶媒

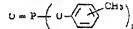


○ 2 : 4 : 6 混合割合 (重量比)

(S o l v - 3) 溶媒



(S o l v - 4) 溶媒

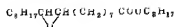


(S o l v - 5) 溶媒

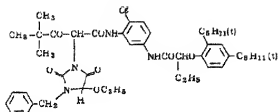


- 111 -

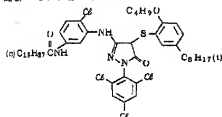
(Solv-6) 溶媒



(BxY) イエローカブラー

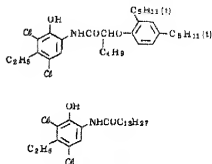


比較マゼンタカブラーA



- 112 -

比較シアンカブラーA



0 / 1 / 混合割合 (モル比)

こうして得られた比較試料Aのシアンカブラーのみを前示化合物(O-1)に等モル量で置き換え、比較試料Bを、またマゼンタカブラーのみを前示化合物(M-1)に等モル量で置き換え比較試料Cとした。

次に表1に示すように、シアンカブラーとマゼンタカブラーの両方を前示化合物に置き換え本発明の試料【-1】～【-3】とした。更に試

- 113 -

料【-1】の第6層の無機塩酸吸剤を除いた試料を試料【-6】とした。

これらの試料を光學くまびを通して露光後の工程で処理した。

上記露光剤を光學くまびを油して露光後、次の工程で処理した。

処理工程	温度	時間
カラー現像	37℃	3分30秒
露光定着	33℃	1分30秒
水洗	24~34℃	3分
乾燥	70~80℃	1分

各処理工程の組成は以下の通りである。

カラー現像液

水	800 ml
ジエチレントリアミン五酢酸	1.0 g
エトキシ三酢酸	2.0 g
ベンジアルコール	15 ml
ジエチレントリコール	10 ml
亜硫酸ナトリウム	2.0 g
炭化カリウム	1.0 g

- 114 -

炭酸カリウム	3.0 g
N-エチル-N-(β-メチン スルホンアミドエチル)-3- メチル-4-アミノアニリン	4.5 g
硫酸銅	
ヒドロキシルアミン硫酸塩	3.0 g
露光増感剤 (WHITEX B)	
倍文化学液	1.0 g
水を加えて	1000 ml
pH (25℃)	10.25

露光定着液

水	400 ml
テオフェンアンモニウム (70%)	150 ml
亜硫酸ナトリウム	18 g
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	
アンモニウム	2.5 g
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	
リウム	5 g
水を加えて	1000 ml
pH (25℃)	6.70

- 115 -

得られた試料の反射スペクトルを圖 1 に示した
 態で測定し、比較試料 A と B の反射スペクトル
 の比較を圖 2 に、比較試料 B と試料 (I-1) か
 よび (I-6) の反射スペクトルの比較を圖 3 に
 示した。この結果は本発明の顔料合わせがシアン
 およびマゼンタ色像の $400 \sim 450$ nm 付近の吸収
 度を減少させる効果が大いことがわかった。ま
 た紫外線吸収剤を多くと効果は更に大きい。

この効果は色再現におよぼす影響を定量化して
 示すために、計算によつて得られた U^*V^* 色度
 図を圖 4 に示した。本発明の試料は赤、青、黄
 緑の色の再現性を向上させることがわかる。

尚、表 1 に各試料のシアン色像の 420 nm
 の吸光度とマゼンタ色像の 450 nm の吸光度を
 各色像の吸収係数値を 1.0 とした場合の相対値
 で示した。

本発明の試料はすべて小さい値を示し、色再現
 性の向上に有効である。

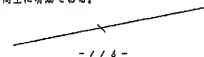


表 1

		シアンカプラー		マゼンタカプラー		備 考
		シアン色像 D ₄₂₀	マゼンタ色像 D ₄₅₀	シアン色像 D ₄₂₀	マゼンタ色像 D ₄₅₀	
比 較	比較試料 A	比較シアンカプラー A	比較マゼンタカプラー A	0.30	0.13	
	# B	例示化合物 (C-1)	# A	0.13	0.13	
	# C	比較シアンカプラー A	例示化合物 (M-1)	0.30	0.07	
本 発 明	試料 (I-1)	例示化合物 (C-1)	例示化合物 (M-1)	0.13	0.07	紫外線吸収剤添加
	# (I-2)	# (C-3)	# (M-2)	0.13	0.06	
	# (I-3)	# (C-3)	# (M-3)	0.14	0.06	
	# (I-4)	# (C-2)	# (M-6)	0.13	0.03	
	# (I-5)	# (C-9)	# (M-9)	0.13	0.07	
	# (I-6)	# (C-1)	# (M-1)	0.08	0.06	

注) D₄₂₀、D₄₅₀ はそれぞれシアン色像の 420 nm の吸光度、とマゼンタ色像の
 450 nm の吸光度を各吸収係数値を 1.0 とした場合の相対値で示した。

(実施例 2)

ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体の上に以下に示す層構成の多層カラー印刷紙を作製し比較試料 D とした。塗布液は下記のようにして調製した。

第一層塗布液調製

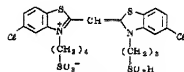
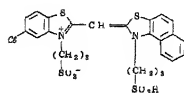
イエローカブラー (Epi Y) / 7、10 および色安定剤 (Cpd-1) 4、6 および色安定剤 (Cpd-7) 0.7 を酢酸エチル 27、20 および樟脳 (S01) 4、3 を加え溶解し、この溶液を 10 グラムベンゼンスルホン酸ナトリウム 8 を含む 10 グラム水溶液 18 におよび乳化分散させた。一方炭素黒乳剤 (立方体平均粒子サイズ 0.8 μm、粒子サイズ分布係数 0.08、炭化係 0.2 モルを粒子数に含有) に下記に示す青緑性増色剤を 0.1 モル当たりそれぞれ 2、0.1 × 10⁻⁴ モル加えた後に炭素黒を粉したもの調製した。前記の乳化分散物とこの乳剤とを混合溶解し、以下に示す組成となるように第一層塗布液を調製した。第二層

- 118 -

から第七層までの塗布液も第一層塗布液と同様の方法で調製した。各層のゼラチン硬化剤としては、1-オキシ-3,5-ジクロロ-4-トリアジンナトリウム塩を用いた。

各層の分光増色剤としては下記のものを用いた。

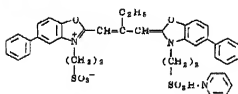
青緑性乳剤



(ハロゲン化銀 / モル当たり 2、0.1 × 10⁻⁴ モル)

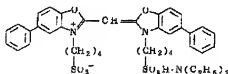
- 119 -

赤緑性乳剤



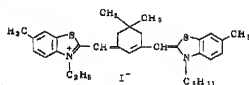
(ハロゲン化銀 / モル当たり 4、0.1 × 10⁻⁴ モル)

および



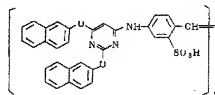
(ハロゲン化銀 / モル当たり 7、0.1 × 10⁻⁴ モル)

赤色性乳剤



(ハロゲン化銀 / モル当たり 0.7 × 10⁻⁴ モル)

赤色性乳剤に対しては、下記の化合物をハロゲン化銀 / モル当たり 2、6 × 10⁻⁴ モル添加した。

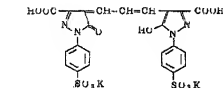


- 121 -

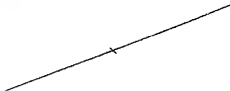
- 120 -

また青緑性乳剤層、緑色性乳剤層、赤褐色乳剤層に対し、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-ノルカブトテトラゾールをそれぞれハロゲン化銀1モル当たり、 5×10^{-5} モル、 7.7×10^{-4} モル、 3.3×10^{-4} モル添加した。

イラジエーション防止のために乳剤層に下記の染料を添加した。



および



- 122 -

以下に各層の組成を示す。数字は塗布量(μ/㎡)を表す。ハロゲン化銀乳剤は銀塗布量を表す。

支持体

ポリエチレンテレフタート紙

〔第一層(銀白色顔料(TiO₂)と青緑染料(群青)を含む)〕

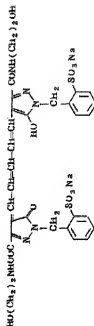
第一層(青緑層)

塩素化銀乳剤	0.30
ゼラチン	1.86
イエローカプラー(EK Y)	0.83
色像安定剤(Cpd-1)	0.19
青藍(Soliver-3)	0.33
色像安定剤(Cpd-7)	0.06

第二層(青色防止層)

ゼラチン	0.99
青色防止剤(Cpd-5)	0.08
青藍(Soliver-1)	0.16
青藍(Soliver-4)	0.08

- 124 -



- 123 -

第三層(緑色層)

塩素化銀乳剤(立方体、平均粒子サイズ0.35μのもの)と0.39μのものが1:3混合(Agモル比)、粒子サイズ分布の平均係数0.10と0.09、AgBr 0.8モルを粒子表面に局在含有)

ゼラチン	0.12
比較マゼンタカプラー-A	1.24
色像安定剤(Cpd-3)	0.27
色像安定剤(Cpd-8)	0.15
色像安定剤(Cpd-9)	0.03
青藍(Soliver-2)	0.03

第四層(紫外線吸収剤層)

ゼラチン	1.58
紫外線吸収剤(UV-1)	0.47
青色防止剤(Cpd-5)	0.05
青藍(Soliver-3)	0.24

第五層(赤褐色層)

塩素化銀乳剤(立方体、平均粒子サイズ0.35μのもの)と0.39μのものが1:3混合(Agモル比)、粒子サイズ分布の平均係数0.10と0.09、AgBr 0.8モルを粒子表面に局在含有)

- 125 -

5.8Hのもの、4.5Hのもの：4
混合（A:Bモル比）、粒子サイズ分布の波
動係数0.09と0.11、A:B=0.6
モル比を粒子表面の一部に局在して含有）

ゼラチン	0.23
ゼラチン	1.34
比較シアンカブラー-A	0.33
色像安定剤 (Cpd-6)	0.17
色像安定剤 (Cpd-10)	0.04
色像安定剤 (Cpd-7)	0.40
増感 (Solv-6)	0.15

第六層（紫外線吸収層）

ゼラチン	0.53
紫外線吸収剤 (UV-1)	0.16
色像防止剤 (Cpd-5)	0.02
増感 (Solv-5)	0.08

第七層（張膜層）

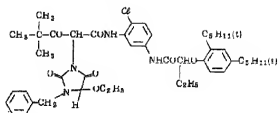
ゼラチン	1.33
ポリビニルアルコールのアクリル ル変性共重合体（変性度17%）	0.17

-126-

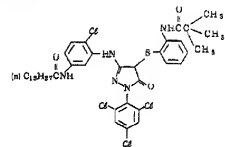
流動パラフィン

0.03

(BXY)イエローカブラー

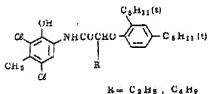


比較マゼンタカブラー-B

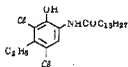


-127-

比較シアンカブラー-B

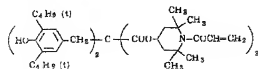


R = C2H5, C4H9



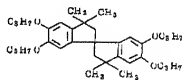
の各2：4：4の混合体（重量）

(Cpd-1)色像安定剤

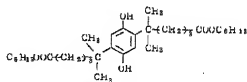


-128-

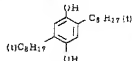
(Cpd-3)色像安定剤



(Cpd-4)色像安定剤

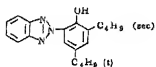
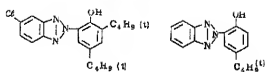


(Cpd-5)色像防止剤



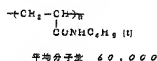
-129-

(Cpd-6) 色像安定剤



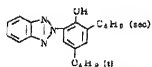
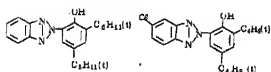
② 2:4:6 混合物 (重量比)

(Cpd-7) 色像安定剤



- / 30 -

(UV-1) 紫外線吸収剤



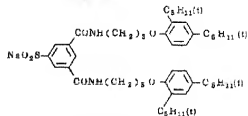
② 4:2:6 混合物 (重量比)

(Solv-1) 溶剤

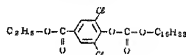


- / 32 -

(Cpd-8) 色像安定剤



(Cpd-9) 色像安定剤

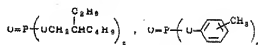


(Cpd-10)



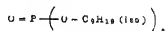
- / 31 -

(Solv-2) 溶剤

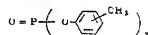


② 2:1 混合物 (重量比)

(Solv-3) 溶剤



(Solv-4) 溶剤

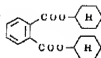


(Solv-5) 溶剤



- / 33 -

(S o l v - 6) 溶液



こうして得られた比較試料 D のシアンカブラー
とマゼンタカブラーを表 2 に示したような組み合わせ
にして露光後、次に示す処理を行ない露光例
ノと同様の評価を行なった所、やはり色再現性が
向上する結果を得た。

- 134 -

表 2

		シアンカブラー	マゼンタカブラー	シアン色像 D ₄₂₀	マゼンタ色像 D ₄₅₀	備 考
比較	比較試料 D	比較シアンカブラー-B	比較マゼンタカブラー-B	0.31	0.13	
	" E	例示化合物 (C-3)	" B	0.16	0.16	
	" F	比較シアンカブラー-B	例示化合物 (M-2)	0.30	0.07	
本 発 明	試料 (I-1)	例示化合物 (C-3)	例示化合物 (M-2)	0.16	0.07	
	" (I-2)	" (C-3)	" (M-4)	0.17	0.06	
	" (I-3)	" (C-7)	" (M-8)	0.16	0.06	
	" (I-4)	" (C-9)	" (M-10)	0.15	0.07	
	" (I-5)	" (C-15)	" (M-13)	0.16	0.06	
	" (I-6)	" (C-3)	" (M-2)	0.07	0.06	露光後露光除去

注) D₄₂₀、D₄₅₀ はそれぞれシアン色像の 420nm の露光度、とマゼンタ色像の
450nm の露光度を表わす。

- 135 -

<処理工程>	<温度>	<処理時間>
発色検査	35℃	45秒
漂白定着	35℃	45秒
水洗①	35℃	30秒
水洗②	35℃	30秒
水洗③	35℃	30秒
乾燥	75℃	60秒
発色検査法		
水		800ml
エチレンジアミン-N, N, N', N'-テトラメチレンホスホン酸		3.0g
トリエノールアミン		8.0g
塩化ナトリウム		1.4g
炭酸カリウム		2.5g
N-エチル-N-(β-メチルホルンアミドエチル)-3-メチル-4-アミノアニリン硫酸塩		
N, N-ビス(カルボキシメチル)エチレンジアミン		3.0g
		-136-

ジメチルを各々3ppm以下にまで処理して使用。(25℃での導電率は5μS/cmであった。)

(実験例5)

実験例5において調換した試料を、光學くさびを通して露光後、次の工程により処理した。

得られた試料を実験例1と同様の評価を行なった所、実験例1とほぼ同様の結果が得られた。

上記露光材料を光學くさびを通して露光後、次の工程で処理した。

処理工程	温度	時間
カラー現像	35℃	45秒
漂白定着	30~36℃	45秒
安定①	30~37℃	20秒
安定②	30~37℃	20秒
安定③	30~37℃	20秒
安定④	30~37℃	30秒
乾燥	70~85℃	60秒

(安定①~④への4ステップ向流方式とした。)

各処理工程の組成は以下の通りである。

カラー現像液

-138-

ナル)とドラジン	
蛍光増白剤(WHITEX4)	1.0g
密着化学薬	
水を加えて	1000ml
pH(25℃)	10.05
漂白定着液	
水	700ml
チオ硫酸アンモニウム溶液	100ml
(700g/l)	
重碳酸アンモニウム	1.8g
エチレンジアミン四酢酸第2鉄アンモニウム2水塩	3.5g
エチレンジアミン四酢酸第2ナトリウム塩	3g
炭化アンモニウム	40g
水酢酸	8g
水を加えて	1000ml
pH(25℃)	5.5

水洗液

水道水をイオン交換樹脂によりカルシウム、マグネシウムを除去した水

水	800ml
エチレンジアミン四酢酸	2.0g
トリエノールアミン	8.0g
塩化ナトリウム	1.4g
炭酸カリウム	2.5g
N-エチル-N-(β-メチルホルンアミドエチル)-3-メチル-4-アミノアニリン硫酸塩	3.0g
N, N-ジエチルヒドロキシカルボキシエチレンジアミン	4.2g
5, 6-ジヒドロキシベンゼン-1, 2, 4-トリスルホン酸	0.3g
蛍光増白剤(4, 4'-ジアミノスチルベン系)	2.0g

水を加えて 1000ml
pH(25℃) 10.10

漂白定着液

水 400ml

-139-

ポリ塩化アンモニウム(70%)	100wt
置換ポリトリウム	18%
エチレンジアミン置換塩(Ⅱ)	
アンモニウム	5.5%
エチレンジアミン置換塩Ⅱ	
ナトリウム	3%
水溶液	8%
水を加えて	1000wt
pH(25℃)	5.5

測定値

ホルマリン(37%)	0.1%
ホルマリン-置換塩付加物	0.7%
ノクロロ-3-メチル-4-イソプロピル-3-オン	0.02%
メチル-4-イソプロピル-3-オン	0.01%
硫酸銅	0.003%
水を加えて	1000wt
pH(25℃)	4.0

(実施例4)

-140-

着色増感色素(E×B-1, 2, 3)で分光増感された臭化銀(平均粒子サイズ0.25μm、サイズ分布(重量比)8%, 八面体)	... 0.04
着色増感色素(E×B-1, 2, 3)で分光増感された塩化銀(塩化銀ナノメタ、平均粒子サイズ0.40μm、サイズ分布10%, 八面体)	... 0.08
ゼラチン	... 1.00
比較シアンカブラーA(実施例1参照)	... 0.30
遮色防止剤(Cpd-1, 2, 3, 4等量)	... 0.18
ステイン防止剤(Cpd-5)	... 0.003
カブラー分散剤(Cpd-6)	... 0.03
カブラー懸液(Sol-1, 2, 3等量)	... 0.12

第4層(高感度感層)

-142-

ポリエチレンで両面ラミネートした低支持体(厚さ100ミクロン)の表面に、次の第一層から第十層を、裏側に第十層から第六層を重ね塗布したカラー写真感光材料を作成した。第一層塗布後のポリエチレンには酸化チタンを白色顔料として、また微量の酢酸を含有し付着剤として含む(支持体の表面の色度はL*, a*, b*系で88.0, -0.20, -0.75であった。)、(感光層組成)

以下に底層と塗布量(μm単位)を示す。なおハロゲン化銀については銀換算の塗布量を示す。各層に用いた乳剤は乳剤EM1の調剤に準じて作られた。但し第十層の乳剤は表面化学増感したイリツマン乳剤を用いた。

第1層(アンチハレーション層)

黒色コロイド銀	... 0.10
ゼラチン	... 0.70

第2層(中間層)

ゼラチン	... 0.70
------	----------

第3層(低感度感層)

-141-

着色増感色素(E×B-1, 2, 3)で分光増感された臭化銀(平均粒子サイズ0.60μm、サイズ分布15%, 八面体)	... 0.14
ゼラチン	... 1.00
比較シアンカブラーA(実施例1参照)	... 0.30
遮色防止剤(Cpd-1, 2, 3, 4等量)	... 0.18
カブラー分散剤(Cpd-6)	... 0.03
カブラー懸液(Sol-1, 2, 3等量)	... 0.12

第5層(中間層)

ゼラチン	... 1.00
遮色防止剤(Cpd-7)	... 0.08
遮色防止剤懸液(Sol-4, 5等量)	... 0.16
ポリマーラテックス(Cpd-8)	... 0.10

-143-

第 6 層 (低感度層)

棕色増感色素 (E x S-4) で分光増感され
た臭化銀 (平均粒子サイズ 0.25 μm、サ
イズ分布 8%、八面体)

... 0.04

棕色増感色素 (E x S-5) で分光増感され
た臭化銀 (塩化銀 50%、平均粒子サ
イズ 0.40 μm、サイズ分布 10%、八面
体)

... 0.06

ゼラチン ... 0.80
比較マゼンタカブラー A (実施例/参照)

... 0.11

透色防止剤 (Cpd-9、2.6 重量)

... 0.13

ステイン防止剤 (Cpd-10、11、12、
13 を 10:7:7:1 比で)

... 0.025

カブラー分散媒 (Cpd-6)

... 0.05

カブラー懸媒 (Sol v-4、6 重量)

-144-

第 7 層 (高感度層)

棕色増感色素 (E x S-4) で分光増感され
た臭化銀 (平均粒子サイズ 0.65 μm、サ
イズ分布 16%、八面体)

... 0.10

ゼラチン ... 0.80

比較マゼンタカブラー (実施例/参照)

... 0.11

透色防止剤 (Cpd-9、2.6 重量)

... 0.13

ステイン防止剤 (Cpd-10、11、12、
13 を 10:7:7:1 比で)

... 0.025

カブラー分散媒 (Cpd-6)

... 0.05

カブラー懸媒 (Sol v-4、6 重量)

... 0.13

第 8 層 (中間層)

第 5 層と同じ

-145-

第 9 層 (イエローフィルタ層)

イエローコロイド銀 ... 0.12

ゼラチン ... 0.07

透色防止剤 (Cpd-7) ... 0.03

透色防止剤懸媒 (Sol v-4、5 重量)

... 0.10

ポリマーマチンガス (Cpd-8)

... 0.07

イエローカブラー (E x Y-1、2 重量)

... 0.35

透色防止剤 (Cpd-14)

... 0.10

ステイン防止剤 (Cpd-5、15 を 1:5
比で)

... 0.007

カブラー分散媒 (Cpd-6)

... 0.05

カブラー懸媒 (Sol v-2)

... 0.10

第 10 層 (中間層)

第 5 層と同じ

第 11 層 (低感度層)

青色増感色素 (E x S-5、6) で分光増感され
た臭化銀 (平均粒子サイズ 0.40 μm、
サイズ分布 8%、八面体)

... 0.07

青色増感色素 (E x S-5、6) で分光増感
された臭化銀 (塩化銀 50%、平均粒
子サイズ 0.60 μm、サイズ分布 11%、
八面体)

... 0.14

ゼラチン ... 0.80

-146-

第 12 層 (高感度層)

青色増感色素 (E x B-5、6) で分光増感
された臭化銀 (平均粒子サイズ 0.85 μm、
サイズ分布 18%、八面体)

... 0.15

ゼラチン ... 0.60

イエローカブラー (E x Y-1、2 重量)

... 0.30

透色防止剤 (Cpd-14)

... 0.10

-147-

ステイン防止剤(Cpd-5、15を1:5
比で) ... 0.007
カブラー分散剤(Cpd-6)
... 0.05
カブラー溶剤(Solv-2)
... 0.10
第13層(紫外線吸収剤)
ゼラチン ... 1.00
紫外線吸収剤(Cpd-2、4、15等量)
... 0.50
色防止剤(Cpd-7、17等量)
... 0.03
分散剤(Cpd-6) ... 0.02
紫外線吸収剤溶剤(Solv-2、7等量)
... 0.08
イラジコーション防止剤(Cpd-18、
19、20、21、27を10:10:
1:3:15:20比で)
... 0.05
第14層(保護層)
-148-

ゼラチン ... 2.00
ゼラチン硬化剤(H-1、H-2等量)
... 0.14

乳剤EM-1の作り方

臭化カリウムと硝酸銀の水溶液をゼラチン水溶液に散しく攪拌しながら5℃で15分を要して同時に添加し、平均粒径が0.40μmの八面体臭化銀粒子を得た。この乳剤に銀ノセル当たり0.3μの3、4-ジメチル-1、3-チアゾリウム-2-エタノン、6年のチオグレートナトリウムと7年の塩化金銀(4水塩)を順次加え75℃で80分間加熱することにより化学増感処理を行なった。こうして得た粒子をコアとして、第14層と同様な比膜厚度で更に成長させ、最終的に平均粒径が0.7μmの八面体単分散コア/セル臭化銀乳剤を得た。粒子サイズの変動係数は約10%であった。この乳剤に銀ノセル当たり1.5μmのチオグレートナトリウムと1.5μmの塩化金銀(4水塩)を加え60℃で60分間加熱して化学増感処理を行ない内部増感型ハロゲン化銀乳剤を得た。

-150-

微粒子塩化銀(塩化銀70%セル、平均サイズ0.1μ)
... 0.03
ポリビニルアルコールのアクリル酸共重合体
... 0.01
ポリメチルメタクリレート粒子(平均粒子サイズ2.5μ)と酸化けい素(平均粒子サイズ3μ)等量 ... 0.05
ゼラチン ... 1.80
ゼラチン硬化剤(H-1、H-2等量)
... 0.18

第15層(蒸着)

ゼラチン ... 2.50
紫外線吸収剤(Cpd-2、4、15等量)
... 0.50
染料(Cpd-18、19、20、21、27等量)
... 0.06

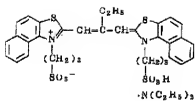
第16層(底面保護層)

ポリメチルメタクリレート粒子(平均粒子サイズ2.5μ)と酸化けい素(平均粒子サイズ3μ)等量 ... 0.05
-149-

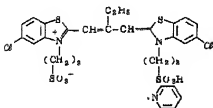
各層光層には、遮光剤としてE82K-1とE82K-2をハロゲン化銀にそれぞれ 10^{-2} 、 10^{-2} 重量%、増感促進剤としてCpd-22を 10^{-2} 重量%を用いた。更に各層には乳分散助剤としてアルカノールX(C Dupon社)及びアールベンゼンメルホン酸ナトリウムを、増光剤としてコハタ酸エステル及びMagesc F-120(大日本インキ社製)を用いた。ハロゲン化銀及びコロイド炭素有機には安定剤として(Cpd-23、24、25)を用いた。この試料を比較試料Gとした。以下に実施例に用いた化合物を示す。

-151-

Ex 8-1

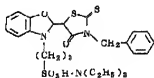


Ex 8-2

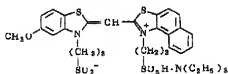


- / 3 2 -

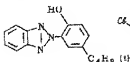
Ex 8-3



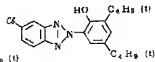
Ex 8-4



Cp d-1

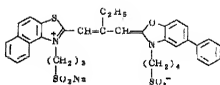


Cp d-2

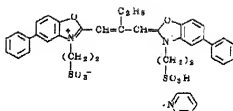


- / 3 4 -

Ex 8-3

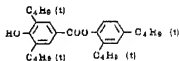


Ex 8-4

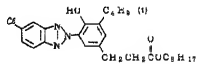


- / 3 3 -

Cp d-3



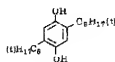
Cp d-4



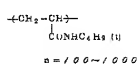
Cp d-5



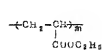
Cp d-7



Cp d-6

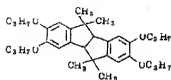


Cp d-8

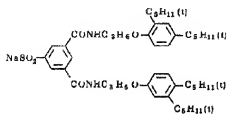


- / 3 3 -

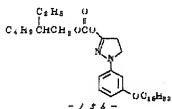
C p d - 9



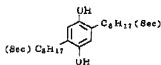
C p d - 10



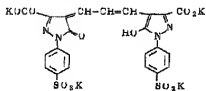
C p d - 11



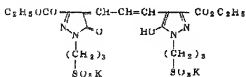
C p d - 17



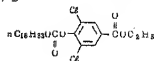
C p d - 18



C p d - 19



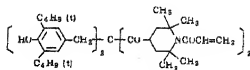
C p d - 12



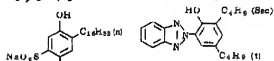
C p d - 13



C p d - 14



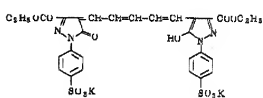
C p d - 15



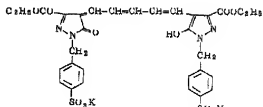
C p d - 16

- 156 -

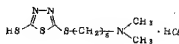
C p d - 20



C p d - 21



C p d - 22



- 157 -

- 158 -

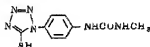
Cpd-23



Cpd-24



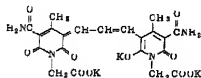
Cpd-25



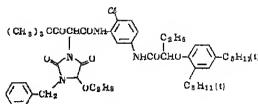
Cpd-26



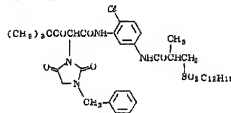
Cpd-27



EXY-1



EXY-2



-160-

Sol-1 0-(3-エチルヘキシル)セバ
ケート

Sol-2 トリノールホスファート

Sol-3 0-(3-エチルヘキシル)フェ
レート

Sol-4 トリクレシルホスファート

Sol-5 ジブチルフェレート

Sol-6 トリブチルホスファート

Sol-7 0-(3-エチルヘキシル)フェ
レート

H-1 1,2-ビス(ビニルホスホ
ニアセトアミド)エタン

H-2 4,6-ジクロロ-2-ヒドロ
キシ-1,3,5-トリアジン
N₉塩

EXK-1 7-(3-エトキシカルボ
ニルアミド)ペンザミド-9
-メチル-10-プロパル
1,2,3,4-テトラヒドロ
アジジニウムトリフルオロ

-162-

ホスホネート

EXK-2 3-(4-{3-[3-{3-
(3-{3-(3-エチルヘキシル)-
(1-ドデシルヘキシル)ボ
ニルエトキシカルボニル}フェ
ニルカルボニル}-4-ヒド
ロキシ-1-ナフチルチオ}チ
トラゾール-1-イル)フェニ
ル}ウレイド)ペンゼンホス
ホアミド}フェニル)-1-ホ
スホニド

次に比較試料Gのシアンカブラーとマゼンタ
ブラーの組み合わせを実施例と同様に表1に示して
比較試料H、I、及び試料(N-1)~(N-6)
を作成した。

以上のようにして作成したハロゲン化銀カラー
写真感光材料を乾燥露光した後、自動露光機を用
いて以下に記載の方法で、銀の濃度増量をその
感光量の特性になるまで連続処理した。

-163-

処理工程	時間	温度	毎瓶サンプル量	補充量
染色処理	13分30秒	32℃	1分30秒	300ml/瓶
漂白処理	40分	33分	3分	300分
水洗①	40分	33分	3分	—
水洗②	40分	33分	3分	320分
乾燥	30分	80分		

水洗水の補充方式は、水洗器内に補充し、水洗器内のオーバーフロー管を水洗機①に導く、いわゆる逆流補充方式とした。このとき補充材料による漂白不足を防ぐため、漂白剤①への漂白剤濃度の持ち込み量は3.5g/lであり、漂白剤濃度の持ち込み量に対する水洗水補充量の倍率は2、1倍であった。

母液濃度の組成は、以下の通りであった。

染色母液液	母液	補充液
D-ソルビット	0.15分	0.20分
ナフチレンスルホン	0.15分	0.20分
メタトリウム・ホルマリン縮合物		
エチレンジアミン	1.5分	1.5分

-164-

水を加えて	1000ml	1000ml
pH(25℃)	10.25	10.75

漂白剤濃度

	母液	補充液
エチレンジアミン	4.0分	濃度同様に
酢酸・メタトリウム・2水塩		
エチレンジアミン	70.0分	
酢酸・50(Ⅱ)		
・アンモニウム・2水塩		
ナフチレンスルホン	180分	
ム(700分/Ⅱ)		
ナトリウムスルホン	20.0分	
重亜硫酸ナトリウム	20.0分	
ナトリウムカブト・1、3、4-トリアン	0.5分	
ール		
硫酸アンモニウム	10.0分	

-166-

トリエタレンホ

メタレン		
ジエタレンジリコール	12.0分	16.0分
ベンジアルアルコール	13.5分	18.0分
臭化カリウム	0.80分	—
ベンゾトリアゾール	0.03分	0.004分
亜硫酸ナトリウム	2.4分	3.2分
N,N-ビス(カルボキシメチル)ヒドラジン	6.0分	8.0分
D-グルコース	2.0分	2.4分
トリニールアミン	6.0分	8.0分
N-エチル-N-(β-メチルホルムリル)エチル)-3-メチル-4-アミノフェニル硫酸塩	6.4分	8.5分
臭化カリウム	30.0分	25.0分
紫外線照射(24分)	1.0分	1.3分
ノスルベン系		

-167-

水を加えて	1000ml
pH(25℃)	6.20

水洗水 母液、補充液とも

水洗水を高濃度酸性カチオン交換樹脂(ロームアンドハース社製アンバーライトI&R-20B)と、0.1M重アンモニウム交換樹脂(向アンバーライトI&R-400)を充填した固定床カラムに通水してカルシウム及びマグネシウムイオン濃度を3mg/l以下に処理し、続いて二酸化イソシアヌール酸ナトリウム30mg/lと濃縮ナトリウム1.5g/lを添加した。この液のpHは6.5〜7.5の範囲にあった。

これらの試料を従前例1と同様の評価を行った所、やはり本発明の試料は色再現性が向上することが明らかにされた。

(参考例)

下記を調製した三酢酸セルロースフィルム支持体上に、下記に示すような組成の母液を塗布し、多層カラー感光材料である比較試料Jを作製した。

-167-

(密着層形成)

各成分に対応する数字は、g/m²単位で表した塗布量を示し、ハロゲン化銀については、感光露光の塗布量を示す。ただし増感色素については、同一層のハロゲン化銀ノモルに対する塗布量をモル単位で示す。

(試料 101)

第1層 (ハレーション防止層)

黒色コロイド銀	銀	0.18
ゼラチン		0.40

第2層 (中間層)

3, 5-ジ-1-ベンチダズル

ハイドロキノン		0.18
BX-1		0.07
BX-3		0.02
BX-11		0.002
U-1		0.06
U-2		0.08
U-3		0.10
HBS-1		0.10

- 168 -

HBS-2	銀	0.02
ゼラチン		1.04

第3層 (第1感光乳剤層)

乳剤A	銀	0.25
乳剤B	銀	0.25
増感色素I		6.9×10 ⁻⁵
増感色素II		1.8×10 ⁻⁵
増感色素III		3.1×10 ⁻⁶
BX-2		0.333
BX-10		0.020
ゼラチン		0.87

第4層 (第2感光乳剤層)

乳剤C	銀	1.0
増感色素I		3.1×10 ⁻⁵
増感色素II		1.4×10 ⁻⁵
増感色素III		2.3×10 ⁻⁶
BX-2		0.400
BX-3		0.050
BX-10		0.018
ゼラチン		1.30

- 169 -

第5層 (第3感光乳剤層)

乳剤D	銀	1.60
増感色素I		5.4×10 ⁻⁵
増感色素II		1.4×10 ⁻⁵
増感色素III		2.4×10 ⁻⁶
BX-3		0.010
BX-6		0.080
BX-2		0.097
HBS-1		0.22
HBS-2		0.10
ゼラチン		1.63

第6層 (中間層)

BX-5		0.040
HBS-1		0.020
ゼラチン		0.80

第7層 (第3感光乳剤層)

乳剤A	銀	0.13
乳剤B	銀	0.13
増感色素V		3.0×10 ⁻⁵
増感色素VI		1.0×10 ⁻⁶

- 170 -

増感色素VI		3.8×10 ⁻⁶
BX-6		0.260
BX-1		0.021
BX-7		0.030
BX-8		0.028
HBS-1		0.100
HBS-3		0.010
ゼラチン		0.63

第8層 (第2感光乳剤層)

乳剤C	銀	0.45
増感色素V		2.1×10 ⁻⁵
増感色素VI		7.0×10 ⁻⁵
増感色素VII		2.6×10 ⁻⁶
BX-6		0.094
BX-8		0.018
BX-7		0.026
HBS-1		0.160
HBS-3		0.008
ゼラチン		0.50

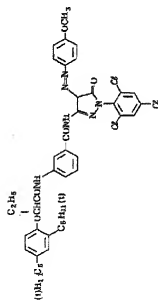
第9層 (第3感光乳剤層)

- 171 -

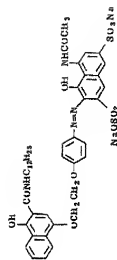
乳剤E	部 1.2	乳剤F	部 0.721
増感色素Y	3.5×10^{-5}	乳剤G	部 0.042
増感色素W	8.0×10^{-5}	増感色素W	2.1×10^{-4}
増感色素V	3.0×10^{-6}	乳剤H	部 0.77
比較マゼンシカブルーA		増感色素V	2.2×10^{-4}
(実測例/部)	0.100	乳剤I	部 0.5
乳剤F	0.025	増感色素W	2.1×10^{-4}
HBS-1	0.25	乳剤J	部 0.77
HBS-2	0.10	増感色素V	2.2×10^{-4}
ゼラチン	1.54	乳剤K	部 0.77
部10層(イエローフィルター層)		増感色素W	2.1×10^{-4}
黄色コロイド紙	部 0.05	乳剤L	部 0.77
乳剤F	0.08	増感色素V	2.2×10^{-4}
HBS-1	0.03	乳剤M	部 0.77
ゼラチン	0.93	増感色素W	2.1×10^{-4}
部11層(第1青感光剤層)		乳剤N	部 0.77
乳剤A	部 0.08	増感色素V	2.2×10^{-4}
乳剤B	部 0.07	乳剤O	部 0.77
乳剤C	部 0.07	増感色素W	2.1×10^{-4}
増感色素W	3.5×10^{-4}	乳剤P	部 0.77
-172-		増感色素V	2.2×10^{-4}
部12層(第2保護層)		乳剤Q	部 0.77
リ-5	0.17	増感色素W	2.1×10^{-4}
HBS-1	0.05	乳剤R	部 0.77
ゼラチン	1.00	増感色素V	2.2×10^{-4}
部13層(第3保護層)		乳剤S	部 0.77
ポリメチルアクリレート粒子		増感色素W	2.1×10^{-4}
(直径 約1.5μm)	0.54	乳剤T	部 0.77
リ-1	0.20	増感色素V	2.2×10^{-4}
ゼラチン	1.20	乳剤U	部 0.77
各層には上記の成分の他に、ゼラチン硬化剤H-1や界面活性剤を添加した。		増感色素W	2.1×10^{-4}

	平均AgI 含量(%)	平均粒径 (μm)	粒径分布 宽度指数(%)	重量/ 摩尔比	组 成 比 (AgI 含量%)
系列A	4.3	0.43	27	1	コ7/中陶/セラ=8/16/76(0/27/0)、三層構造粒子
系列B	5.7	0.70	14	1	同上
系列C	10	0.75	30	2	コ7/セラ=1/2(24/3)、二層構造粒子
系列D	16	1.03	35	2	コ7/セラ=1/2(40/0)、二層構造粒子
系列E	10	1.03	35	3	コ7/セラ=1/2(24/3)、二層構造粒子
系列F	4.3	0.23	28	1	コ7/中陶/セラ=8/16/76(0/27/0)、三層構造粒子
系列G	14	0.75	25	2	コ7/セラ=1/2(40/0)、二層構造粒子
系列H	14	1.30	25	3	コ7/セラ=1/2(24/3)、二層構造粒子
系列I	1	0.07	15	1	

EX-1



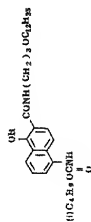
EX-3



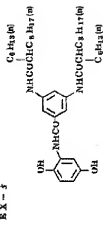
EX-4



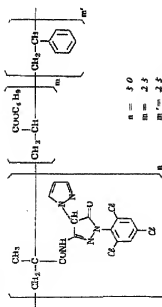
EX-2



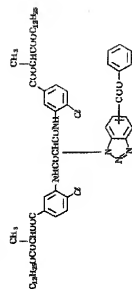
EX-5



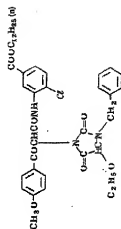
EX-6



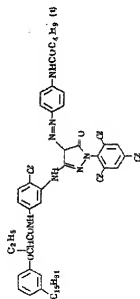
EX-7



EX-8

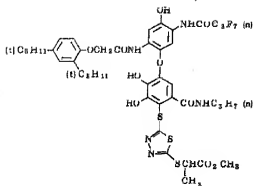


EX-9

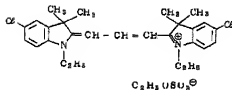


- 177 -

EX - 0

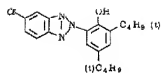


EX - 1

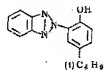


- 178 -

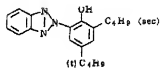
U - 1



U - 2

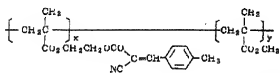


U - 3



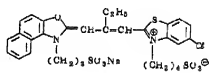
- 179 -

U - 4

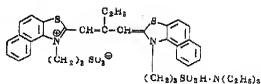


x : y = 70 : 30 (wt %)

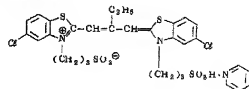
増感色素 I



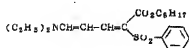
増感色素 II



増感色素 III



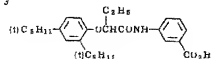
UV - 5



HBS - 1 トリテラジールホスフェート

HBS - 2 ジ-π-ブテルホスフェート

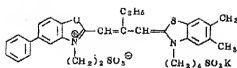
HBS - 3



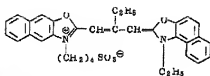
- 180 -

- 181 -

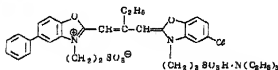
増感色素 V



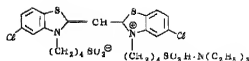
増感色素 VI



増感色素 VII



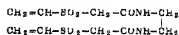
増感色素 VIII



S-1



H-1



-182-

次に比較試料 J のシアノカブラー (JX2) を
例示化合物 (C-2) へ、マゼンタカブラー
(比較カブラー A) を例示化合物 (M-1) に置
き換えて試料 (V-1) を作成した。

このようにして得られたカラー感光材料を
露光したのち、以下に記載の方法で処理した。

表一 処理方法

工程	処理時間	処理温度
黄色現像	3分15秒	38℃
露光	6分30秒	38℃
水洗	2分10秒	28℃
定着	4分20秒	38℃
水洗出	1分05秒	28℃
水洗出	2分10秒	28℃
安定	1分05秒	38℃
乾燥	4分20秒	55℃

次に、処理後の組成を記す。

(黄色現像後)

シニエレントリアミン五酢酸	(単位%)
1.0	

-184-

-183-

1-ヒドロキシエチルゲン	2.0
1,1-ジエチルゲン	
亜硫酸ナトリウム	4.0
硫酸カリウム	30.0
臭化カリウム	1.4
ヨウ化カリウム	1.5mg
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.4
4-(N-エチル-N-β- ヒドロキシエチルアミノ)- 2-メチルアミン硫酸塩	4.5
塩	
水を加えて	1.0g
pH	10.05
(単位%)	

(単位%)

エチレンジアミン四酢酸第二級	100.0
ナトリウム三水塩	
エチレンジアミン四酢酸二	10.0
ナトリウム塩	
臭化アンモニウム	140.0

-185-

銅塩アンモニウム	30.0
アンモニウム水(37%)	6.34
水を加えて	1.05
pH	6.0
(定常液)	(単位g)
エチレンジアミン四酢酸二	0.5
ナトリウム塩	
亜硝酸ナトリウム	7.0
食塩硫酸ナトリウム	5.0
チオ硫酸アンモニウム水溶液	170.04
(70%)	
水を加えて	1.05
pH	6.7
(安定液)	(単位g)
ホルマリン(37%)	3.04
ポリオキシエチレン-p-セ	0.5
ノニルフェニルエーテル	
(平均重合度10)	

-186-

エチレンジアミン四酢酸二	0.05
ナトリウム塩	
水を加えて	1.05
pH	5.0-5.0

得られた3つの試料を作つてカラー印画紙にポジ像を作成した所、本発明の試料は比較試料に比べて優れた色再現性のポジ像を与えた。

(発明の効果)

以上の結果より、本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は優れた色再現性を与えることが明らかとなり、新しいカラー写真の製品設計上極めて有利である。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本特許の実施例において反射スペクトルを測定する際に用いた装置を示したものである。

第2図は実施例1において作成した比較試料AとBの反射スペクトルを比較したものである。比較試料Bにおいてかなりシアン色像のイエロー部の吸収が減少しているが、マゼンタ色像のイエ

-187-

ロー部の吸収収により色再現効果は低い(第4図参照)。

第3図は、実施例1において作成した比較試料Bと本発明の試料(1-1)および(1-6)の反射スペクトルを比較したものである。比較試料Bはマゼンタ色像のイエロー部の吸収収があつたが、本発明の試料ではそれがかなり減少している。シアン色像部のイエロー部の吸収収が減少していることとあわせて、イエロー部の吸収収による色にどりが改善され色再現効果が増大した(第4図参照)。

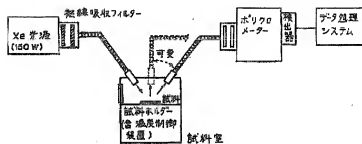
第4図は色再現性の定量化をするために計算によつて得られたU*V*色度図である。図表が広い程、色再現性が向上したことを示す。本発明の試料(1-1)は色再現性が向上していることがよくわかる。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

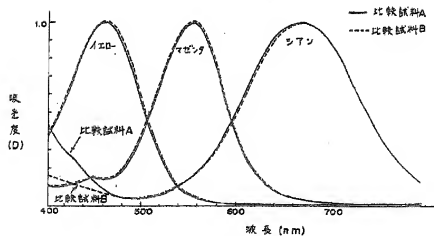
-188-

図面の符号（内容に変更なし）

第 1 図



第 2 図



手続補正書(特)

昭和 63 年 2 月 29 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和 63 年 特 願 第 54573 号
2. 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料
3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
名 称(520)富士写真フイルム株式会社
代 表 者 大 西 貢

通 信 所 〒106 東京都港区南青山3丁目26番50号
富士写真フイルム株式会社 東京本社
電話 (406) 55337



4. 補正命令の日付 特 許 庁
昭和 年 月 日(特許庁より)
5. 補正の対象 明細書及び図面
6. 補正の内容
明細書及び図面の序言(内容に誤りなし)を提出致します。

手続補正書

平成 1 年 8 月 29 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和 63 年 特 願 第 54573 号
2. 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料
3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

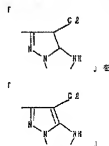
住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
名 称(520)富士写真フイルム株式会社
代 表 者 大 西 貢

通 信 所 〒106 東京都港区南青山3丁目26番50号
富士写真フイルム株式会社 東京本社
電話 (406) 55337



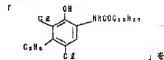
4. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄
5. 補正の内容
明細書の「発明の詳細な説明」の項の記述を下記の通り補正する。

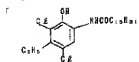
1) 第44頁の(M12)の化学構式の



と補正する。

2) 第113頁3行目の





と修正する。

原上